



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A
BIOTECHNOLÓGIÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

STANOVENÍ VÝSKYTU TOXICKÝCH PRVKŮ VE VÍNECH

DETERMINATION OF TOXIC ELEMENTS IN WINES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. IVA HAJDUČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PAVEL DIVIŠ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0360/2009	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie potravin a biotechnologií	
Student(ka):	Bc. Iva Hajdučková	
Studijní program:	Chemie a technologie potravin (N2901)	
Studijní obor:	Potravinářská chemie a biotechnologie (2901T010)	
Vedoucí práce	Ing. Pavel Diviš, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení výskytu toxických prvků ve vínech

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je podat přehled o výskytu toxických prvků ve vínech. Práce by se měla zabývat vybranými toxickými prvky z hlediska jejich účinku na lidský organismus a pozornost by měla být věnována kontrole z legislativního hlediska. Měl by být uveden stručný popis technologie vína. V práci by měla být uvedena příprava vzorků k analýze a také přehled metod, kterými mohou být vybrané toxické prvky analyzovány. Při experimentální části práce budou vzorky pro analýzu připraveny pomocí mineralizace za použití mikrovlnné pece a rozložené vzorky budou analyzovány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Výsledky budou statisticky zpracovány.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.1.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Iva Hajdučková
Student(ka)

Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Jiřina Omelková, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo stanovení výskytu vybraných toxických prvků ve vínech. V teoretické části je popsána technologie výroby vína a vybrané toxické prvky (kadmium, olovo, měď, zinek, nikl a chrom) z hlediska jejich vlivu na kvalitu vína a jejich účinků na lidský organismus. Je uveden přehled instrumentálních analytických metod, kterými mohou být toxické prvky ve víně stanoveny. V experimentální části byla pro analýzu vína použita metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Naměřené hodnoty jsou přehledně zpracovány a porovnány s platnou legislativou.

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the occurrence of selected toxic elements in wine. The theoretical part described technology of wine production and selected toxic elements (cadmium, lead, copper, zinc, nickel and chromium) in the terms of their impact on wine quality and their effects on the human organism. It provides an overview of instrumental analytical methods, which can be used for the analysis of toxic metals. In the experimental part inductively coupled mass spectrometry technique was used for the analysis of wine samples. The measured values are statistically processed and compared with current legislation.

KLÍČOVÁ SLOVA

víno, kvalita potravin, toxické prvky, mineralizace, hmotnostní spektrometrie, ICP- MS

KEY WORDS

wine, food quality, toxic elements, mineralization, mass spectrometry, ICP-MS

HAJDUČKOVÁ, I. *Stanovení výskytu toxických prvků ve vínech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Chtěla bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. za vedení a odbornou pomoc při jejím vypracování. Také chci moc poděkovat své rodině za obrovskou trpělivost a podporu při studiu.

OBSAH

2 TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1 SLOŽENÍ A VZNIK VÍNA	9
2.2 TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ VÍNA	11
2.2.1 <i>Vznik bílého vína</i>	11
2.2.1.1 Zrání hroznů	12
2.2.1.2 Sklizeň hroznů.....	12
2.2.1.3 Odzrňování, drcení a naležení drtě.....	12
2.2.1.4 Odkalování a úprava moštu.....	12
2.2.1.5 Kvašení moštu	13
2.2.1.6 Ošetření vína	13
2.2.1.7 Školení vína.....	13
2.2.2 <i>Vznik červeného vína</i>	14
2.2.2.1 Stanovení termínu sklizně	14
2.2.2.2 Odzrňování a drcení	15
2.2.2.3 Kvašení a dokvašení rmutu	15
2.2.2.4 Lisování	15
2.2.2.5 Biologické odbourávání kyselin.....	16
2.2.2.6 Školení vín.....	17
2.3 MINERÁLNÍ LÁTKY	17
2.3.1 <i>Klasifikace minerálních látek podle množství</i>	18
2.3.2 <i>Klasifikace látek podle fyziologického významu</i>	18
2.4 TOXICKÉ PRVKY VE VÍNĚ.....	19
2.4.1 <i>Kadmium</i>	21
2.4.2 <i>Olovo</i>	21
2.4.3 <i>Měď</i>	22
2.4.4 <i>Zinek</i>	23
2.4.5 <i>Nikl</i>	23
2.4.6 <i>Chrom</i>	24
2.5 METODY VHODNÉ KE STANOVENÍ TOXICKÝCH PRVKŮ VE VÍNĚ	25
2.6 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM.....	26
2.6.1 <i>Princip ICP-MS</i>	26
2.6.2 <i>Instrumentace ICP-MS</i>	27

2.6.2.1 Transport vzorku do plazmatu.....	28
2.6.2.2 Ionizace v plazmatu a převedení vzorku do kvadrupólového separátoru	28
2.6.2.3 Separace iontů v kvadrupólu	29
2.6.2.4 Kvadrupólový separátor	30
2.6.2.5 Detekce iontů.....	31
2.6.2.6 Interference.....	31
2.6.2.7 Využití ICP MS	32
2.7 PŘÍPRAVA VZORKU MINERALIZACÍ	32
2.7.1 Mineralizace na suchý způsob.....	33
2.7.2 Mineralizace na mokvý způsob.....	33
2.7.3 Příprava vzorku naředěním.....	34
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
3.1 VZORKY	35
3.1.1 Příprava vzorku.....	38
3.1.2 Příprava kalibračních roztoků	38
3.1.3 Příprava obohaceného vzorku	38
3.2 POUŽITÉ LABORATORNÍ VYBAVENÍ.....	39
3.2.1 Přístroje.....	39
3.2.2 Pomůcky	39
3.2.3 Chemikálie.....	39
3.2.4 Standardy	40
3.2.5 Ladící roztoky.....	40
3.3 PARAMETRY ICP-MS PŘI MĚŘENÍ	40
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	42
4.1 KADMIUM.....	42
4.2 OLOVO	43
4.3 MĚĎ	44
4.4 ZINEK	45
4.5 NIKL.....	46
4.6 CHROM.....	47
4.7 VÝSLEDKY Z VINAŘSKÉ OBLASTI ČECHY	49
5 ZÁVĚR.....	51

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	58
SEZNAM TABULEK.....	59
SEZNAM GRAFŮ	60
SEZNAM ZKRATEK.....	61
SEZNAM PŘÍLOH	62

1 ÚVOD

Víno je alkoholický nápoj získaný prokvašením moštu nebo také rmutu révy vinné. Chemicky je víno tvořeno z mnoha různých látek o odlišných koncentracích. Podstatou při získávání vína na špičkové úrovni je vytvoření vzájemné harmonizace těchto jednotlivých látek.

Především k rostoucímu počtu konzumentů vína a v souvislosti s tím i k narůstající produkci této komodity je zapotřebí zvýšená kontrola kvality. Samotná výroba vína je spojená s řadou chemických, fyzikálních a mikrobiologických procesů, jež ovlivňují výslednou kvalitu vína. K zajištění zdravotní nezávadnosti finálního produktu je nezbytné využití moderních kontrolních analýz za účelem stanovení legislativně předepsaných limitů. Sleduje se např. množství některých prvků z důvodu případné toxicity nebo špatného vlivu na sensorické vlastnosti vína, projevující se v barvě, chuti nebo vůni [23].

V teoretické části této práce je popsána technologie výroby vína, dále jsou charakterizovány vybrané toxické prvky v souvislosti s jejich působením na lidský organismus. Podrobně jsou popsány možné nežádoucí vlivy vybraných toxických prvků na kvalitu vína. V práci jsou také uvedeny možnosti přípravy vzorků před samotným měřením. Jedna z kapitol je věnována instrumentálním metodám, kterými mohou být toxické prvky ve víně stanoveny.

Cílem této diplomové práce bylo stanovení množství vybraných toxických prvků ve víně a porovnání naměřených výsledků s platnou legislativou. Vzorky vín byly analyzovány pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Tato metoda je jedna z nejcitlivějších instrumentálních technik, jejíž výhody spočívají v rychlosti měření, možnosti multielementární analýzy. Umožňuje stanovení stopových a ultra-stopových prvků včetně jejich izotopů [47].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Složení a vznik vína

Vínem nazýváme produkt, který získáme alkoholovým prokvašením hroznového moštu nebo rmutu vinné révy rodu *Vitis*, v Evropě nazývané *Vitis vinifera*. Výchozí surovinou pro vznik moštu jsou hrozny (obrázek 1). Kvalita konečného produktu, tj. vína je závislá právě na kvalitě těchto hroznů, z čehož vyplývá, že kvalitní víno se neformuje teprve při zpracování ve vinném sklepě, ale již na vinici. Existuje několik faktorů ovlivňujících kvalitu hroznů [1, 2, 3, 4]:

- Vhodná půda pro určitou odrůdu;
- vhodně zvolená oblast – ráz okolní krajiny, nadmořská výška;
- klimatické podmínky – teplotní poměry, povětrnostní podmínky, vodní srážky;
- stáří vinice;
- způsob sběru a zpracování hroznů;
- správné ošetření vinné révy;
- počasí v ročníku;
- umístění vzhledem ke světovým stranám.



Obrázek 1 Hrozny odrůdy Rulandské modré [25]

Všechny uvedené faktory můžeme shrnout do jednoho slova francouzského původu – terroir [4].

V přesném překladu terroir znamená půda, odborníci v oblasti vinařství však tento pojem spojují se souhrou mnoha faktorů, které se podílejí na výsledné kvalitě vína. Nenahraditelným prvkem při vzniku vína je také samozřejmě zkušenost a citlivost vinaře, který tvorbě vína věnuje neustálou pozornost [4, 5].

Po chemické stránce je víno tvořeno vodou, ethanolem, sacharidy, organickými kyselinami a glycerolem. V menším množství jsou zastoupeny minerální látky, polyfenoly, bílkoviny, karbonylové sloučeniny, estery, dusíkaté látky, polyalkoholy, mikroprvky, aromatické látky [4, 6, 7].

Samotný vývoj a složení vína jsou přímo ovlivněny biochemickými procesy. Víno tedy musíme hodnotit vždy jako celek, protože se vyznačuje velkou odlišností v poměrech jednotlivých složek [4].

Cílem při vzniku vína s výbornými senzorickými vlastnostmi je dosažení harmonie mezi jednotlivými složkami chuti – sladkou, kyselou, hořkou případně slanou chutí [4].

Sladkou chuť najdeme ve vínech plných, kulatých, které obsahují zbytkový cukr v podobě hexózy – glukóza, fruktóza. V nepatrném množství najdeme i nezkvasitelné pentózy, které také chutnají sladce. Kyselost vína nejvíce ovlivňují kyseliny vinná a jablečná. Soli organických kyselin, popeloviny a různé mikroprvky se podílejí na slané chuti, většinou vínu dodávají na svěžesti. Polyfenoly je souhrnné označení látek, které způsobují hořkou a svíravou chuť vína. Dříve bývaly uváděny jako taninové látky. Součástí vína je i jeho aroma, podílejí se na něm látky jednoduché jako kyseliny a estery. Složitější pak jsou terpenoly, které dodávají vůni kořenité či květinové. K ovocné vůni přispívají laktony a pyraziny evokují vůni grilování [4].

Během procesu zpracování se z různých příčin mohou ve víně objevit i různé vady jako zakalenost, nerozpustné sraženiny, které sedimentují na dno láhve nebo dokonce vyšší přítomnost toxických stopových prvků a kovů [4, 7, 8].

2.2 Technologie zpracování vína

Hrozny z českých a moravských vinic se používají převážně k výrobě bílých vín. V poslední době díky stoupajícím požadavkům konzumentů je snaha o rozšíření nabídky i v oblasti červených vín. Speciálně pro tvorbu kvalitního červeného vína je nezbytné mít zdravé hrozny o požadované cukernatosti a také vhodné klima a půdu. Pěstování modrých odrůd, ze kterých se červená vína vyrábějí s sebou nesou i náročnější práci na vinici a i vlastní vinifikaci, než-li je tomu u bílých vín [4, 7].

2.2.1 Vznik bílého vína

Technologický proces vzniku bílého vína tvoří tyto hlavní kroky:



Obrázek 2 Schéma technologického postupu vzniku bílého vína [9]

2.2.1.1 Zrání hroznů

Pro kvalitu vína je důležité sledování vývoje hroznů podle tří klíčových fenologických termínů, kterými jsou průměrné datum kvetení sledované odrůdy, průměrné datum zaměkání bobulí a průměrné datum fyziologické zralosti hroznů. Dále je pro zjišťování zralosti hroznů velmi dobrou pomůckou pravidelné ochutnávání bobulí. Sledujeme zabarvení peciček, snižování zelených tónů v chuti, snižování tříslovité chuti a vývoje odrůdově typických aromatických látek. Vyžívání bobulí je závislé na množství vláhy v půdě a její teplotě. Vyžívání hroznů nezáleží pouze na cukernatosti, ale i na zdravotním stavu hroznů a na obsahu kyselin. Určení správného termínu sklizně je jedním ze základních kamenů budoucí jakosti vína. Řadí se již mezi technologické úkony [4].

2.2.1.2 Sklizeň hroznů

Pro sklizeň jsou nejvhodnější dny bez deště, aby nedošlo ke zředění moštu. Sklizeň se provádí ručně nebo mechanicky sklízecími stroji. Mechanizovaná sklizeň hroznů je pro bílé odrůdy méně vhodná, neboť zvýšený obsah fenolických látek pocházejících ze zelených částí révy ohrožuje kvalitu bílých vín daleko více než kvalitu vín červených [4, 9].

2.2.1.3 Odzrňování, drcení a naležení drtě

Zpracovat hrozny na drť a mošt se dá mnoha způsoby. Zásadní je typ vína, kterého chceme docílit a stav sklizených hroznů. K používaným způsobům patří lisování celých hroznů bez narušení bobulí, lisování mírně narušených hroznů, lisování rozdrcených hroznů bez odzrňování, drcení celých hroznů a nakvašení drtě a nakonec dnes nejběžnější postup lisování odzrňované drtě. Pro podporu vyluhování látek uložených ve slupce bobulí se provádí naležení drtě ve vlastním moštu [4, 19].

2.2.1.4 Odkalování a úprava moštu

Po vylisování je získaný mošt kalný a je třeba odstranit z něj kalicí látky. Pomocí dekantace probíhá odkalení statické, které trvá 10 až 24 hodin. Ve velkých podnicích se používá dynamické odkalování. Takovéto odkalování však může způsobit nežádoucí únik kvalitních složek vína. Úprava moštu se zaměřuje hlavně na zvýšení cukernatosti až do hranice dané zákonem a odkyselování [4, 9, 19].

2.2.1.5 Kvašení moštu

Základním kamenem bezproblémového průběhu kvašení jsou zdravé a výkonné kvasinky. Dnes se do moštu často přidávají výběrové kmeny ušlechtilých kvasinek, jejichž vlastnosti odpovídají požadované jakosti vína. Pro kvasinky je při jejich činnosti důležitá výživa, která spočívá v přiměřeném množství dusíku, vitamínu B a kyslíku. Pomalejší kvašení může být způsobeno příliš velkou intenzitou odkalení, mohou zůstat dokonce i nedokvašené mošty. Po ukončení procesu kvašení dochází u mladých vín k postupnému zrání. Při prvním stáčení se oddělí víno od kvasnic, zároveň se vypuzuje oxid uhličitý a dochází k promíchání vzniklých vrstev [4, 19, 31, 36].

2.2.1.6 Ošetření vína

V průběhu zrání se víno ošetřuje sířením, protože oxid siřičitý má významné antiseptické a antioxidační účinky. Dále se provádí číření vína, což je metoda známá od nejstarších dob stejně jako síření a slouží k zušlechťování a stabilizaci vín [4].

2.2.1.7 Školení vína

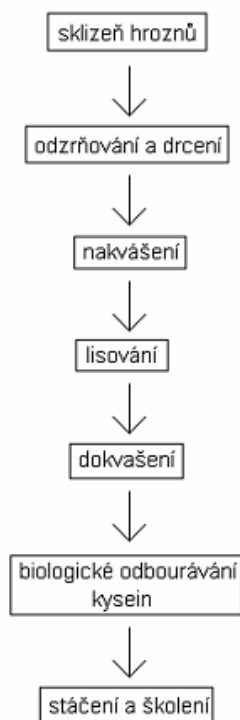
Méně obvyklé, ale pro některé oblasti typické, je školení bílých vín v sudech barrique (obrázek 3). Na rozdíl od červených vín se bílá vína v sudech barrique nechávají kvasit a poté také ležet. Příliš mnoho dřevitých tónů však narušuje chuť bílých vín větší mírou než je tomu u vín červených. Školení bílých vín v sudech barrique je u nás zatím méně obvyklé, ale postupně se rozvíjí [4, 9].



Obrázek 3 Sudy barrique [24]

2.2.2 Vznik červeného vína

Technologický proces vzniku červeného vína tvoří tyto hlavní kroky:



Obrázek 4 Schéma technologického procesu výroby červeného vína [9]

2.2.2.1 Stanovení termínu sklizně

Sklizeň se neřídí pouze obsahem cukrů, ale sleduje se i obsah kyselin a poměr mezi kyselinou vinnou a jablečnou. Jejich obsah by měl být nízký, aby se jí nemuselo odstraňovat velké množství při biologickém odbourávání kyselin (BOK). Při dozrávání se barevně mění bobule, mění se chuť a hnědnou pečičky. Kromě tohoto je důležité sledovat dobrý zdravotní stav hroznů. Žádoucí cukernatost sklizených hroznů je alespoň 19 - 21 ° NM. Termín sklizně je ve velké míře ovlivněn vývojem počasí [4].

2.2.2.2 Odzrňování a drcení

Nejběžnější začátek technologického postupu při zpracování modrých hroznů v dnešní době zahrnuje odzrňování, mletí a pumpování do kvasných nádob. Na rozdíl od zastaralého způsobu kdy se hrozny napřed mlely a pak odzrňovaly. Pokud probíhá odzrňování před mletím, nese to s sebou výhody, mezi které patří menší obsah, jenž zabere drť v kvasných nádobách, zlepšší se chuťové vlastnosti vína a zvýší se výtěžnost alkoholu o 0,5 % [4, 19].

2.2.2.3 Kvašení a dokvašení rmutu

Nakvašení zahrnuje postupy, kterými se drť vhodně připravuje pro kvašení. Patří mezi ně zasíření, zlepšování obsahu cukrů, tepelná úprava, přidání kvasinek, enzymů nebo čířidel, popřípadě oenotantinů. Připravená drť se přečerpá do vinifikátorů (kvasných nádob), kde začíná kvasný proces. První známkou kvašení je vyplavení pevných částí drtě na povrch kvasící tekutiny, kde vytvoří postupně se zpevňující matolinový klobouk. Tímto se drť mění na rmut, který obsahuje alkohol a oxid uhličitý. Matolinový klobouk musí být vhodně ošetřován neboť v něm vzniká vhodné prostředí pro rozvoj nežádoucích octových a mléčných bakterií. Následný průběh kvašení se sleduje měřením teploty a stanovením relativní hustoty moštu a to každý den, aby se předešlo případnému nevhodnému vývoji [4, 19].

2.2.2.4 Lisování

Lisováním se od moštu oddělí vylisované slupky, neboli „matoliny“. Po vylisování se mošt odkaluje od zbytků třapin, kalících látek atd. Poté může následovat zvýšení cukernatosti. U vín červených se cukernatost zvyšuje ihned po odzrňování, aby případný cukr kvasil spolu s rmutem [20].



Obrázek 5 Pneumatický lis [6]

2.2.2.5 Biologické odbourávání kyselin

Biologické odbourávání kyseliny jablečné se rozvine buď samovolně, nebo je nutné přidat víno, v němž se již BOK rozvinulo. Může se také přidat čistá kultura speciálního kmene mléčných bakterií *Oenococcus Oeni*. Před rozvinutím BOK se víno nemůže chránit zasířením oxidem siřičitým, jelikož ten by zahubil potřebné mléčné bakterie. Proto by se s nastartováním BOK rozhodně nemělo dlouho otálet. Jakmile mléčné bakterie rozloží veškerou kyselinu jablečnou, biologické odbourávání kyselin se ukončuje přiměřeným zasířením vína. Pokud by pokračovalo dále, došlo by k rozkládání kyseliny citrónové, což by mělo za následek vznik diacetylu, jehož máselné aroma není příjemné [4].

2.2.2.6 Školení vín

Pod pojmem školení vín se rozumí souhrn operací, kterými musí mladé víno po prvním stočení z kalů projít, aby dospělo do určitého stádia zralosti, harmonie a stability a mohlo být dále nalahvováno k prodeji nebo k dalšímu zrání na lahvi před prodejem. Mezi tyto operace patří oddělení mladého vína od kvasničných kalů, které po odkvašení klesly ke dnu nádoby, snížení obsahu CO_2 , který je rozpuštěn ve víně, opatření k uchovávání látek odrůdového aroma i látek buketu vzniklých kvašením, podporou vývoje a čistoty chuťových látek, získání stálé čistoty vína čiřením a filtrací. Mezi zvláštní způsoby školení vín patří školení v dřevěných sudech a sudech barrique. Dřevěný sud uchovává původní aroma, nepřidává „dřevnatost“, mikrobiologické riziko je nízké. Naproti tomu sud barrique vytváří buket, přidává dřevitý charakter a mikrobiologické riziko je vysoké [4].

2.3 Minerální látky

Chemické látky, které dohromady tvoří potravinu jsou voda a především organické sloučeniny. Nejdůležitějšími prvky organických sloučenin jsou uhlík, vodík, síra, dusík, kyslík a fosfor, které souhrně nazýváme organogenní prvky. Ostatní chemické prvky obsažené v potravinách nazýváme minerální prvky, přičemž fosfor a síra patří do obou skupin [3].

Minerální látky definujeme jako prvky, které zůstanou ve vzorku potraviny po dokonalé oxidaci organické části na oxid uhličitý, vodu aj. Potraviny obvykle obsahují 0,5-3 hmotnostních procent minerálních prvků. U vína dochází ke vzniku popelovin při teplotě $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jejich množství je nejčastěji v rozmezí 1,5 až 4 g.l^{-1} . Minerální látky jsou v lidském těle zastoupeny v malém množství, avšak jsou nezbytné pro správnou funkci tělesných orgánů. Tělo si je samo neumí vyrobit, a proto je musíme přijímat z potravy [3, 7, 11, 12].

2.3.1 Klasifikace minerálních látek podle množství

Majoritní minerální prvky - Na, K, Mg, Ca, Cl, P a S

- obsah v potravinách je ve stovkách až deseti tisících mg.kg^{-1}

Minoritní minerální prvky - Fe, Zn

- obsah v potravinách je několik desítek až stovek mg.kg^{-1}

Stopové prvky (mikroelementy) - Al, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, F, (Fe), Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, (Zn)

- v potravinách nejmenší zastoupení, pouze desítky mg.kg^{-1} a méně
- Ultrastopové prvky – podskupina stopových prvků s nízkým obsahem v $\mu\text{g.kg}^{-1}$ [3]

Přiřazení konkrétního prvku do určité skupiny není jednoznačné, ale spíše orientační, jelikož se obsah látek mezi jednotlivými potravinami může lišit. To je způsobeno podmínkami produkce potravinářských surovin kdy množství minerálních složek v rostlinných pletivech je jiné než v živočišných tkáních. Obsah minerálních látek v rostlinných pletivech závisí např. na koncentraci prvků v půdě, na klimatických podmínkách nebo na stupni zralosti rostliny atd. Naproti tomu u zvířete je rozhodující jeho stáří, výživa a zdravotní stav [3].

2.3.2 Klasifikace látek podle fyziologického významu

Esenciální (= nezbytné, obligatorní)

- majoritní prvky: Na, K, Mg, Ca, Cl, P, a S
 - stopové prvky: Fe, Zn, Mn, Cu, Ni, Co, Mo, Cr, Se, I, F, B, Si
- nezbytné pro zajištění důležitých biologických funkcí v organismu, tj. regulační a ochranné funkce, stavba biologických struktur, katalytické funkce
- zdrojem esenciálních prvků jsou potraviny, protože tělo si je samo neumí vyrobit [3]

Toxické prvky - Pb, Cd, Hg, As

- prvky, které v elementární formě nebo ve formě sloučenin mají toxické účinky, podstatou těchto účinků je inhibice metabolicky významných enzymů. Tato inhibice je důsledkem vzájemné reakce toxického prvku s molekulou enzymu [3].

Neesenciální prvky - Li, Rb, Cs, Ti, Au, Sn, Bi, Te, Br

- fyziologicky indiferentní, nejsou toxické a jejich biologická funkce není známa [3].

Přítomnost daného prvku v konkrétní skupině je relativní. Vždycky záleží na konkrétním biologickém druhu, pro který je prvek esenciální. Míra účinků toxických prvků je pro organismy různá. Důležitá je výše dávky, protože i esenciální prvky např. Ni, Fe, Cu mohou být ve vyšších koncentracích toxické [3, 13].

2.4 Toxické prvky ve víně

Toxické prvky se do vína mohou dostávat vlivem lidské činnosti nebo je jejich obsah přírodního charakteru. Mezi hlavní zdroje kontaminace vín toxickými prvky, vlivem lidské činnosti, patří nadměrné používání minerálních hnojiv a jiných agrochemikálií, pesticidů, fungicidů. Ty nejčastěji obsahují toxické prvky: Cu, Cd, Pb, Zn, As atd. Nedodržování správných postupů a nedostatečná kontrola při sklizni např. sběr spadlých hroznů, kovové svorky v nasbíraném materiálu, kontaminace prostřednictvím drátů nebo kontakt již sklizených hroznů s neizolovanými kovy. Díky těmto zpracovatelským nedostatkům se ve víně může objevit vyšší množství kovů, které způsobují zhoršení kvality vína jak v chuti tak ve vzhledu, tvorbou zákalů. Pokud je ve víně např. měď ve vyšší koncentraci než 1 mg.l^{-1} spolu s vyšším obsahem oxidu siřičitého za nepřístupu kyslíku, dojde ke vzniku lehkého zákalu spolu s hnědou sraženinou. K rozpuštění zákalu dochází snížením teploty a odvětráním vína. Měďný zákal může způsobovat hořkou příchuť. Používáním měděného nebo bronzového nářadí ve sklepě může přispívat ke zvýšené koncentraci mědi ve víně. Kontaminace je také možná aplikací čistírenských kalů po odkalení, což může vést ke zvýšenému množství zinku. Další možností vnesení toxických kovů jako jsou Cu, Cd, Fe, Cr, Zn, Al do vína je při samotné výrobě a zpracování hroznů kdy hrozí přechod prvků do vína při delším stání v trubkách, sudech či barelech [3, 4, 7, 14, 16, 23].

Také zařízení sloužící při příjmu hroznů jako např. armatury, čerpadla nebo filtry, které nejsou z nerezů by mohly způsobit přechod kovů do vína v důsledku jejich možné koroze nebo mechanického poškození. Jedním z možných opatření proti zvýšené migraci nežádoucích množství kovů do vína je vybavení sklepní techniky nerezovou ocelí (obrázek 6). I v tomto případě však najdeme v nerezové oceli, i když ve stopovém množství (v μg), některé kovy (nikl, chrom nebo železo) [7, 14, 21, 23].



Obrázek 6 Nerezové tanky ve vinném sklepě [26]

Další činitelé, kteří mohou přispívat k vyššímu obsahu toxických kovů ve vínech jsou prostředky k čiření, tzv. bentonity nebo sírany používané k odstranění zápachu vína, např. při sirce [7, 14, 21, 23].

Kontaminace přírodními zdroji je v důsledku přírodních biogeochemických procesů (zvětráváním hornin, vulkanickou činností, přechodem prvků z půdy do rostlin). Samotná půda, na které se pěstuje vinná réva je však nejvýznamnějším přírodním zdrojem možných kontaminantů. Kvalita půdy v souvislosti na množství toxických prvků v ní je z velké části závislá na životním prostředí, konkrétně na míře jeho znečištění [3, 14, 21, 22].

2.4.1 Kadmium

Je toxický prvek s kumulativním charakterem. V lidském organismu se hromadí především v ledvinách a v menší míře i v játrech. Podle studie provedené ve Švédsku, má nejzásadnější vliv na obsah kadmia v těle potrava. Bylo dokázáno, že strava bohatá na vlákninu se současným požíváním mořských koryšů (slávky, krevety, ústřice) zásadně zvyšuje množství kadmia v těle. Pokud totiž tito mořští živočichové žijí pouze v mírně kontaminované vodě (v $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$), obsah kadmia v jejich těle může být až $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, přičemž tolerovaná denní dávka (TDD) kadmia pro člověka vážícího 70 kg je jen 70 μg . Akutní intoxikace vzniká v důsledku inhalace par nebo požití ovocných šťáv a vín z nádob vyrobených z pokadmiovaného plechu. Symptomy po požití jsou nutkání ke zvracení, zvracení, průjem a po inhalaci par se do 24 hodin vytváří pulmonální edém. Při chronické intoxikaci dochází k poškození ledvin. Vykazuje také karcinogenní účinky (nádory plic a prostaty) a při delší expozici má vliv i na onemocnění kostí – osteoporóza. Preventivním opatřením snížení toxicity kadmia je zvýšený příjem vápníku, zinku, selenu, železa a vitamínu C [3, 27, 28, 37].

2.4.2 Olovo

Kov běžně se vyskytující v životním prostředí. Zdrojem pro člověka je znečištěná atmosféra

a kontaminovaná potrava. Z potravin představují riziko nápoje (mošty, rajčatová šťáva) a zelenina, vzhledem k jejich kyselému pH uvolňují olovo z nedokonale glazovaných plechovek nebo z nádobí zdobeného barvou s obsahem olova. Vyšší hladiny olova v krvi byly zaznamenány u konzumentů vína. Deficit železa z potravy zvyšuje absorpci olova v těle. Tolerovaná denní dávka olova je stanovena na 250 μg . Vyšší hodnoty než 100 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ představují zdravotní riziko především pro vyvíjející se plody a malé děti (batolata, novorozenci). Olovo prochází přes placentární bariéru až do mateřského mléka. V krvi se olovo váže z 90% na erytrocyty, poté se distribuuje do měkkých tkání (játra, ledviny). Ukládá se především v kostech a najdeme jej i v zubech. Olovo, které je zabudované do kostí již není toxické. Anorganické sloučeniny olova působí při akutní otravě neurotoxicky a vyvolávají hemolýzu s následným poškozením ledvin v důsledku hemoglobinurie. Chronická intoxikace způsobuje také neurotoxicitu a anémii, která je způsobena inhibicí některých enzymů při biosyntéze hemu. Intoxikace olovem se vizuálně projevuje bledou barvou obličeje a šedým lemem kolem dásní. Organicky vázané olovo v podobě

tetraethylolova poškozuje především centrální nervový systém (CNS), ale na rozdíl od anorganických sloučenin nevyvolává anémii. Další účinky na lidský organismus při vyšší expozici olova jsou zvýšení krevního tlaku, ovlivnění imunitních mechanismů, gastrointestinální potíže, poruchy sluchových a reprodukčních funkcí a další. Sloučeniny olova však pravděpodobně nepředstavují pro člověka karcinogenní riziko [3, 15, 28, 29, 30].

2.4.3 Měď

Kov, který je ve stopových množstvích pro člověka nepostradatelný. Doporučený denní příjem pro dospělé činí 1,5-3 mg. Pro savce je toxicita mědi poměrně nízká. Vysoce toxické jsou však měděné ionty pro ryby. Výhoda je, že měď působí toxicky i vůči mikroorganismům, vykazuje baktericidní vlastnosti. Měďnaté ionty tvoří součást aktivních center řady enzymů. Jsou to především cytochrom-*c*-oxidasa, superoxiddismutasa, která má nepostradatelnou roli ve zhašení volných kyslíkových radikálů, které vznikají při využití kyslíku v buňkách. Dále lisyloxidasa, hydroxylasy aj. Přítomnost mědi je nepostradatelná při tvorbě a formování vazivové tkáně a v metabolismu železa a cholesterolu, při jejím nedostatku dochází ke zvýšené hladině cholesterolu v krvi a také ke změnám srdečního rytmu. Podílí se také na metabolismu glukózy a tvorbě hnědého kožního pigmentu - melaninu. Podstatnou roli hraje měď i jako antioxidant v imunitním systému [3, 28, 32, 33, 35, 58].

Depotní orgány pro měď jsou játra a kostní dřeň. Z jater je měď transportována do krve nebo se vyloučí žlučí. Takto vyloučená měď přechází do gastrointestinálního traktu a poté je vyměšována stolicí z těla [32, 37].

Při dávce vyšší než 70 µg/kg/den je měď toxická a způsobuje nutkání ke zvracení, zvracení, bolesti břicha i svalů. Také může přivodit Wilsonovu chorobu, která je způsobena mutací genu pro ATP a vzniká komplex Cu-ATP. Inhalací jemného prachu nebo aerosolu dochází k rozvoji „slévačské horečky“, která je doprovázena postižením gastrointestinálního traktu. Systémová toxicita je spojená s poškozením jater, ledvin a hemolýzou.[32, 34].

2.4.4 Zinek

Po železe je zinek s obsahem 1,4 – 3,0 g nejvíce zastoupeným prvkem v lidském těle. Zinek je důležitý obzvláště v období intenzivního růstu (jak v prenatálním, tak v postnatálním období) pro rychle diferencující se tkáně. Zinek zásadním způsobem ovlivňuje náš imunitní systém, také reprodukční funkce a neurobehaviorální vývoj. Dále ovlivňuje senzorycké vlastnosti jako je chuť a zrak. Zinek má antioxidační vlastnosti, kterými chrání buněčné membrány před oxidačním poškozením. Zinek je potřebný pro tvorbu i působení hormonu inzulinu, se kterým tvoří komplexy. Deficit zinku je nebezpečný zejména v dětském věku. Může nastat při převaze složek potravy, které snižují biologickou využitelnost zinku nebo při dlouhodobé dietě. Nedostatečná hladina zinku v organismu má za následek zpomalený růst, nedostatečný vývoj mužských pohlavních orgánů, ztrátu chuti, změny na kůži, vypadávání vlasů a nehtů. Doporučená denní dávka je 12 – 15 mg. Při dlouhodobém příjmu a třicetinasobku této dávky dochází k některým změnám krevního obrazu, které jsou typické při nedostatku mědi. Je to z toho důvodu, že zinek je antagonistou mědi. Při perorálním podání 2 g zinku a vyššího množství ve formě ZnSO_4 vznikne podráždění sliznic trávicího ústrojí a zvracení. Pravdou ovšem je, že přijetí tak vysoké dávky potravou je zcela vyloučeno. Pokud zinek nepřekročí velkou měrou fyziologickou potřebu organismu, homeostáza zinku může být udržována zvýšeným vylučováním zinku močí nebo stolicí [3, 38, 45, 46].

2.4.5 Nikl

Lidské tělo obsahuje asi 10 mg niklu. Biochemická funkce niklu v živočišných organizmech není doposud známá, nikl však může aktivovat některé živočišné enzymy. Předpokládanou funkcí niklu je účast při resorpci železa, kdy prostřednictvím doposud neznámých enzymových mechanismů zřejmě usnadňuje vstřebávání železa konverzí Fe^{3+} na Fe^{2+} . Koncentrace niklu v potravinách může být zvýšena skladováním v kovových obalech. Doporučená denní dávka niklu nebyla určena. Pokusy na zvířatech ukazují, že při nedostatku niklu dochází ke zpomalení růstu. Naopak toxické účinky niklu představují změny na srsti zvířat a průjem. Tyto účinky se objevují při hladinách 250 mg.kg^{-1} potravy a více. K dalším symptomům otravy patří změny krevního obrazu, zvýšený obsah bílkovin, močoviny, železa, zinku, mědi a niklu v játrech, zvýšená aktivita jaterní glutamát-dehydrogenasy a snížená aktivita glukosa-6-fosfátdehydrogenasy. Také množství jódu ve štítné žláze se snižuje. Jako vysoce toxický a karcinogenní je těkavý tetrakarbonyl niklu, Ni(CO)_4 , jenž je snadno absorbován plícemi. Resorbovaný nikl je z organismu vylučován převážně močí [3, 50].

2.4.6 Chrom

Lidské tělo obsahuje kolem 5 mg chromu. Chrom v oxidačním stupni III se významným způsobem podílí na metabolismu sacharidů. S největší pravděpodobností usnadňuje interakci mezi sulfohydroxylovými skupinami buněčných membrán s disulfidovými skupinami inzulínu a tak umožňuje inzulínem stimulovanou utilizaci glukózy. Sloučeniny chromu zasahují různými mechanismy do metabolismu lipidů a bílkovin. Chrom se akumuluje v jádrech buněk, podílí se na udržování strukturní integrity nukleových kyselin, chrání molekuly RNA proti tepelné denaturaci. Za doporučenou denní dávku chromu se považuje 50 – 200 µg. Při nedostatku chromu v lidském těle se objevuje zhoršená glukózová tolerance, trvale zvýšená hladina glukózy v krvi, zvýšená hladina cholesterolu a triacylglycerolů v krevním séru, sacharidy v moči. Z tohoto vyplývá, že existuje souvislost mezi deficitem chromu a vznikem diabetu a kardiovaskulárních onemocnění. Rovněž nervové a mozkové poruchy mohou souviset s nedostatkem chromu. Toxické účinky sloučenin chromu se projevují až při mimořádně vysokých dávkách a jejich toxicita je podmíněna mocenstvím. Chromový kation Cr^{6+} v důsledku silného oxidačního působení je příčinou závažného poškození organismu. Dráždí sliznici, kůže a díky tomu vznikají až dermatitidy s vředy. Chronické expozice podporují vznik karcinomu jícnu, žaludku, pankreatu nebo vedlejších nosních dutin [3, 28].

2.5 Metody vhodné ke stanovení toxických prvků ve víně

Ke stanovení stopových množství toxických prvků jsou vhodné tyto metody (*tabulka 1*):

- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)
- Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)
- Plamenová atomová absorpční spektrometrie (F AAS)
- Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET AAS)

Tabulka 1 Přehled metod používaných ke stanovení toxických prvků ve víně [51, 52, 53, 54].

Analytická metoda	Stanovované prvky	Detekční limity	Výhody	Nevýhody
ICP-MS	většina kovů a nekovů	$\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$	citlivá metoda, široký dynamický rozsah, dobrá kontrola interferencí, krátká doba analýzy, velmi používaná metoda, výhody MS analyzátoru	vysoké provozní a investiční náklady
ICP-OES	většina kovů a některé nekovy	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ - $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$	jednoduchá, přesná metoda, vysoká TDS tolerance, rychlá multiprvková metoda	složité interference, relativně malá citlivost
F AAS	většina kovů a některé nekovy (až 68 prvků)	až $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	univerzální metoda, velmi dobrá opakovatelnost, žádné nebo jen mírné rušivé vlivy, snadná automatizace měření, nízké provozní náklady, rychlá analýza	potřebné velké množství vzorku k analýze, nutnost výměny lampy při přechodu na analýzu jiného vzorku
ET AAS	většina kovů a některé nekovy (až 68 prvků)	$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	vysoká mez detekce, potřebné velmi malé množství vzorku	pomalá analýza, četné rušivé vlivy, nezbytná pečlivá optimalizace.

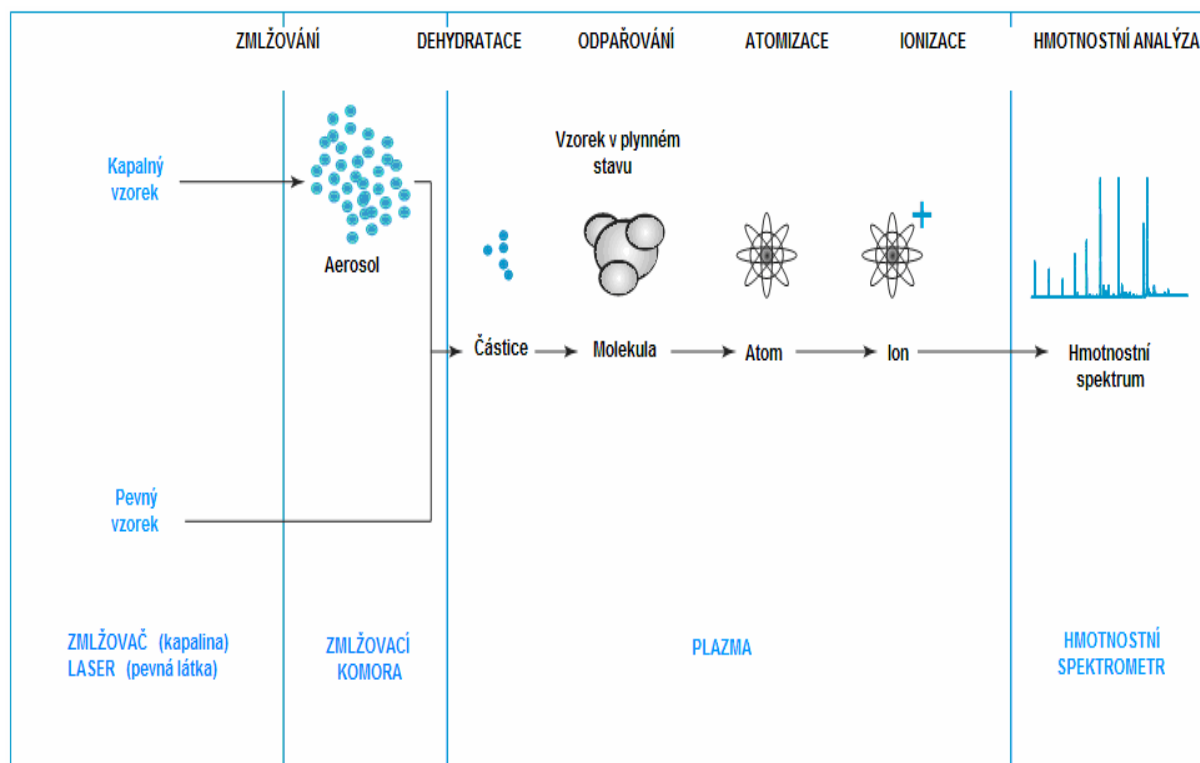
2.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP MS je víceprvková technika využívaná ke stanovení obsahu stopových množství prvků v analyzovaném vzorku. Reprezentuje jednu z nejmodernějších a nejcitlivějších metod prvkové analýzy v širokém spektru matric vzorků. Využívá se při ní kombinace indukčně vázané plazmy (ICP), která převádí atomy prvků obsažených ve vzorku na kladně nabitě částice, s hmotnostní spektrometrií (MS), která tyto částice separuje a detekuje [41, 42].

Předností ICP MS je rychlá analýza a velmi nízké detekční limity na úrovni ng.l^{-1} , což je podstatně méně než u běžných analytických metod. Výhodou je i velký koncentrační rozsah metody a možnost sledování jednotlivých izotopů. Kromě vysoké rychlosti měření je výhodou také malá spotřeba vzorku. Nevýhodou techniky ICP MS jsou vysoké pořizovací a provozní náklady přístroje a vysoké nároky na obsluhu přístroje. Technika ICP MS, pokud není spojena s jinými technikami (např. s laserovou ablací) je roztočová technika, pevné vzorky je tedy třeba rozložit na suché či mokré cestě [39, 44].

2.6.1 Princip ICP-MS

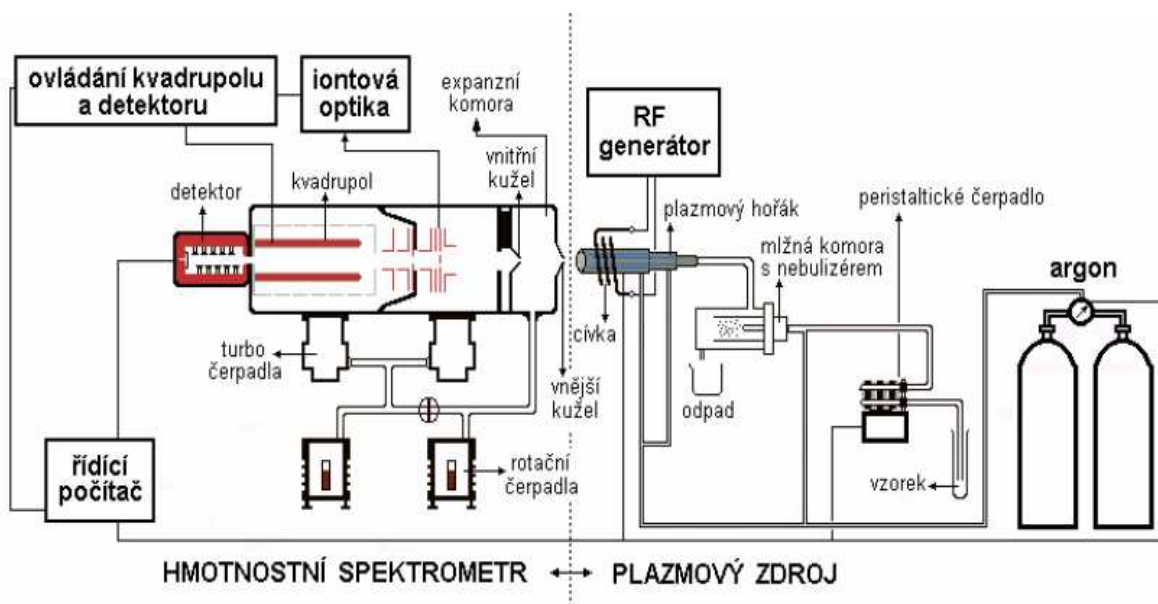
Roztok analyzovaného vzorku je nasáván peristaltickým čerpadlem do zmlžovače, dojde ke vzniku aerosolu. Vzniklý aerosol se vede přes mlžnou komoru, kde dochází k odloučení velkých kapek. Kapky o definované velikosti jsou vedeny proudem argonu do hořáku, ve kterém je za pomoci vysokofrekvenčního elektromagnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6000–10000 K. Při těchto podmínkách se rozpouštědlo okamžitě odpaří a chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin zanikají. Po odpaření rozpouštědla proběhne tzv. atomizace a ionizace. Volné atomy vytvoří kladně nabitě ionty Me^+ , které jsou unášeny do přechodové komory, kde je tlak plynu snížen na přibližně 1,3 Pa. Po průchodu vzorkovacím a tzv. skimmer kónusem klesne tlak na řádově 1333 – 667 Pa a ionty se systémem elektromagnetických čoček se dostávají do kvadrupólového separátoru. Analyzované ionty jsou kvadrupólem vedeny takovým způsobem, aby na povrch detektoru umístěného za kvadrupólem dopadaly v daném čase jen ionty s definovaným poměrem hmotnosti a náboje. Po dopadnutí na povrch detektoru vznikne velmi slabý elektrický proud, který je následně zesílen a je změřena jeho intenzita. prvků. Na *obrázku 7* jsou znázorněny procesy probíhající v ICP-MS od vstupu vzorku až po výsledné hmotnostní spektrum [39, 44].



Obrázek 7 Schématicky znázorněné procesy v ICP-MS [44]

2.6.2 Instrumentace ICP-MS

Prostřednictvím obrázku 8 jsou znázorněny základní části ICP/MS. Tyto části zahrnují zařízení pro přívod analyzovaného vzorku, iontový zdroj, rozhraní (interface) mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem, iontovou optiku, (kolizní celu), analyzátor, detektor, vakuový systém a řídicí jednotku [39].



Obrázek 8 Instrumentace ICP-MS [39]

2.6.2.1 Transport vzorku do plazmatu

Nejprve je potřeba převést kapalný vzorek na aerosol, což se provádí pomocí peristaltického čerpadla. Tvorba aerosolu probíhá v zmlžovači, ze kterého vychází jemně dispergovaná „mlha“ kapiček roztoku a je proudem argonu unášena do plazmového hořáku. Do plazmatu jsou vneseny jen kapičky o určité velikosti. Nejčastěji se používají konstrukčně dobře propracované pneumatické kapilární zmlžovače. V těchto zmlžovačích se slabý proud roztoku vstříkují tryskou do proudu argonu a v systému několika koncentrických trubíc vzniká poměrně velmi dobře definovaný a homogenní aerosol vzorku. Kromě kapalných vzorků můžeme do plazmy vnášet také některé plynné látky. [39, 42].

2.6.2.2 Ionizace v plazmatu a převedení vzorku do kvadrupólového separátoru

Technika ICP MS je založena na analýze iontů měřených prvků, a proto musíme atomy analyzovaných prvků před vstupem do detektoru převést do formy iontů M^+ [40].

Ionty vzniklé v indukčně vázané plazmě vstupují do hmotnostního spektrometru skrz speciální interface. Interface tvoří dva kónusy (kužely mající v hlavě kuželu malé otvory). První kónus, tzv.sampler je ponořen do plazmatu, kde z analyzovaného kanálu odebírá proud iontů a má otvor přibližně 1mm. Druhý kónus, tzv.skimmer, má otvor zhruba 0,75 mm. Mezi kónusy se tlak snižuje rotační vývěvou, kdežto prostor iontové optiky a hmotnostního analyzátoru je evakuován pomocí turbomolekulárních pump[40].

Kónusy se nejčastěji vyrábějí z niklu, případně z platiny. Technikou ICP MS se stanovují méně zasolené vzorky (koncentrace solí max. 2 g.l^{-1}), důvodem je možné ucpávání otvorů v kónusech [40, 48, 49].

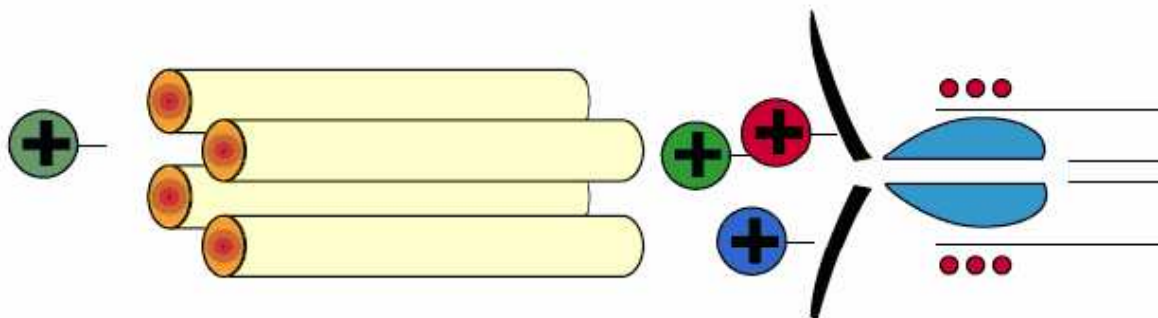
2.6.2.3 Separace iontů v kvadrupólu

Před vstupem do kvadrupólu jsou z toku částic odstraněny „nechtěné“ částice, které by rušily závěrečnou detekci jednotlivých separovaných iontů. Mezi „nechtěné“ částice patří elektricky nenabitě atomy a to převážně atomy argonu, kyslíku a vodíku a také velké množství fotonů uvolněných z argonového plazmatu. Protože všechny uvedené částice jsou elektricky neutrální a neovlivňuje je tudíž elektromagnetické pole, stačí do jejich dráhy umístit nějakou mechanickou překážku a fotony i nenabitě částice se na ní zastaví. Analyzované ionty se pak vychýlí přesně tvarovaným elektromagnetickým polem iontové techniky tak, aby překážku jednoduše obletěly a teprve za ní vstoupily do kvadrupólu. U některých přístrojů je vzájemné uspořádání vstupních kónů a kvadrupólu vyřešeno tak, že osa kvadrupólu je otočena v úhlu přibližně 45° od směru vstupujících iontů a ty jsou do kvadrupólu nasměrovány opět důmyslně generovaným elektromagnetickým polem (tzv. *iontové optiky*), zatímco nenabitě částice zanikají po dopadu na absorpční kovovou plochu ležící v ose vstupních kónů [48].

2.6.2.4 Kvadrupólový separátor

Pro další oddělení jednotlivých iontů podle poměru hmotnosti a náboje slouží tzv. kvadrupólový separátor, který je znázorněn na obrázku 9. Je sestaven ze čtyř kovových tyčí o délce 30 – 40 cm a průměru asi 10 mm, na které se postupně vkládá elektrické napětí složené ze stejnosměrné složky a vysokofrekvenční střídavé složky tak, aby dvě protilehlé tyče měly vždy stejnou polaritu. Působením takto generovaného elektromagnetického pole se ionty, vstupující do kvadrupólu rozkmitají a za určitých známých podmínek lze docílit toho, že kvadrupólem proletí pouze částice o definovaném poměru m/z a dopadne na detektor. Některé typy ICP-MS spektrometrů mají navíc instalován ještě menší kvadrupólový předseparátor, který vstupující ionty nasměruje do správného směru v ose vlastního kvadrupólu [41, 48].

Při analýze se obvykle postupuje tak, že se pomocí výkonného počítače mění podmínky na kvadrupólu tak, aby byly analyzovány pouze vybrané ionty podle zadání obsluhy. Tím dojde k podstatnému zkrácení doby analýzy a zabrání se tak i přehlcení detektoru ionty o příliš vysokém zastoupení ve vzorku [41, 48].



Obrázek 9 Kvadrupólový separátor [41]

2.6.2.5 Detekce iontů

Pro detekci iontů prošlých kvadrupólovým analyzátozem se používají elektronásobičové detektory (principiálně je to obdoba fotonásobičů). Elektronové násobiče zesilují elektronový proud 10^4 až 10^8 krát. Většina elektronových násobičů je konstruována jako zužující se trubice, do jejíž širší části dopadají ionty. Potenciál tohoto konce je negativní a postupně klesá k nule směrem k úzkému konci, který je uzemněn. Ion vyrazí elektron a ten dopadá na místo s méně negativním potenciálem a vyrazí další elektrony. Signál se dalšími nárazy zvětšuje, poté se zesílený proud elektronů vede do zesilovače a je vyhodnocován [49].

2.6.2.6 Interference

Rušivé vlivy, tzv. interference matrice souvisí s typem matrice vzorku. Čím je složitější, tím obtížněji se případné rušivé vlivy odstraňují. Matrice vzorku znamená doprovodné složky ve vzorku. Základní rozdělení interferencí je na spektrální a nespektrální. Interferencí matrice chápeme jako efekt rozdílné velikosti signálu, kterou získáme pro stejnou koncentraci analytu v čistém standardu spolu s přítomností doprovodných složek [49].

Spektrální interference

Hmotnostní překryv izotopů různých prvků se stejnou hmotností se eliminuje volbou vhodného izotopu nebo matematickou korekcí. Hmotnostní překryv stanovovaného prvku s molekulárními, nebo polyatomickými ionty se stejnou efektivní hmotností (m/z) lze eliminovat pomocí kolizní nebo reakční cely, která je umístěna před kvadrupólovým separátorem. Polyatomické ionty vznikají v plazmě z prekursorů vznikajících z plazmových plynů vody, kyselin použitých pro rozpuštění a matrice vzorku [49].

Nespektrální interference

Způsobují snížení ale i zvýšení signálu a jsou za ně zodpovědné tyto jevy: ovlivnění transportu a zmlžování; efekty ovlivňující ionizaci v plazmě, které jsou především způsobeny vyššími koncentracemi jednoduše ionizovatelných prvků nebo přítomnosti matrice; usazená sůl na vstupních kónusech; maticí indukované změny v iontovém paprsku. [49].

Metoda vnitřních standardů slouží k eliminaci těchto nespektrálních interferencí. Musíme však respektovat podmínku kdy mechanismus interference a míra ovlivnění musí být stejné pro analyzované vzorky a vnitřní standard [49].

2.6.2.7 Využití ICP MS

Technika ICP-MS se využívá všude tam, kde je požadována vysoká citlivost analýz. Současně přináší praktické výhody v možnosti velmi rychle a relativně přesně analyzovat velké množství prvků v jednom vzorku [48].

- Biologie a medicína

Vzorky různých tkání nebo tělních tekutin jsou ideální pro analýzu technikou ICP-MS, protože obsahují převážnou měrou prvky jako uhlík, kyslík a dusík, které se při přípravě vzorků mineralizací převedou na plyny nebo vodu a ze vzorku tak zmizí. V současné době se také stále prohlubují naše znalosti o mechanismu působení stopových prvků v metabolismu živočichů a sledování těchto elementů v jednotlivých tělních tkáních nebo dokonce buňkách pomáhá tyto znalosti rozšiřovat [47].

- Kontrola kvality potravin

V současné době se metodou ICP-MS každodenně provádí desetitisíce analýz nejrůznějších druhů potravin s cílem kontrolovat obsah vybraných toxických prvků [47].

- Analýza vod (podzemní, srážkové, povrchové)
- Geochemie – prvková a izotopová analýza různých materiálů a přírodnin [39].

2.7 Příprava vzorku mineralizací

V současné době je u většiny analytických metod požadován vzorek v kapalně formě s odstraněnou organickou osnovou. Cílem je zlikvidování složek, které mohou při měření interferovat. Existuje několik kritérií podle kterých se rozklady klasifikují. Mezi hlavní požadavky patří charakter složení rozkládaných látek, použitá činidla, způsob jakým se má rozklad uskutečnit a požadovaná míra rozkladu látek [55, 56].

Při mineralizaci látek organického původu nelze doporučit jednoznačný všeobecně platný rozkladný postup, protože složení obsažených látek může být příliš různorodé. Výběr vhodné metody rozkladu organických látek v rámci potravinových materiálů je zcela závislý na cíli analýzy [56].

Mineralizace může probíhat dvěma způsoby, a to na mokré cestě (oxidační rozklad v silně kyselém prostředí) nebo na suché cestě (spálením s následným rozpuštěním popela ve vhodné kyselině). Mineralizace na mokré cestě můžeme dále dělit na mineralizaci v otevřeném a mineralizaci v uzavřeném systému, která může být vysokotlaká nebo nízkotlaká. Ohřev bývá tepelný nebo mikrovlnný. Mineralizace bývá častým zdrojem kontaminace [56].

2.7.1 Mineralizace na suchý způsob

Patří k nejdéle využívaným rozkladům organických a biologických vzorků. Probíhá na vzduchu a za atmosférického tlaku. Nevýhodou je možná ztráta těkavých (As, Cd, Pb, Hg, Se) a někdy i netěkavých prvků (Cr, Fe a pod.). Hrozí také zvýšené riziko kontaminace. Přesto všechno, z ekonomického hlediska a v důsledku jeho jednoduchosti stále nachází uplatnění. Suché rozklady klasifikujeme podle aplikované teploty na rozklady při vysoké teplotě (450 – 500 °C) a rozklady při nízké teplotě (200 – 400 °C). Tyto rozklady mohou být prováděny za normálního tlaku (na vzduchu v otevřeném systému), nebo za zvýšeného resp. vysokého tlaku v uzavřeném systému. Suchý rozklad se skládá ze čtyř kroků, a to ze sušení, spalování, zpopelňování a luhování popela [56].

2.7.2 Mineralizace na mokrý způsob

Klasický, velmi rozšířený typ rozkladu, jehož podstatou je rozklad látek oxidací koncentrovanými kyselinami se silnými oxidačními schopnostmi. Tento typ rozkladu můžeme ještě umocnit přidávkou dalších oxidačních činidel, např. peroxidem vodíku nebo jodidem draselným apod. Nejčastěji používanou kyselinou je kyselina dusičná, která ve vodě vytváří dobře rozpustné soli stanovovaných analytů a je snadno dostupná ve vysoké čistotě, což má pro stopovou analýzu velký význam [56].

Typy mineralizace na mokrý způsob mohou být:

- v otevřených systémech s konvenčním ohřevem;
- v tlakových (uzavřených) systémech s konvenčním ohřevem;
- v otevřených systémech s mikrovlnným ohřevem;
- v tlakových (uzavřených) systémech s mikrovlnným ohřevem.

Tlakový rozklad s mikrovlnným ohřevem je vhodný jako součást analytického postupu pro stanovení prvků např. ICP-MS, ICP-OES, plamenovou i bezplamenovou AAS. Výhody jsou hlavně ve sníženém množství činidel, teploty a času potřebného k rozložení vzorku. Avšak rozklad organické matrice vína je značně delikátní, vzhledem k jeho složení a musí být pečlivě kontrolován. Navíc, netěkavá rezidua, zůstávající po rozkladu, způsobují významné interference pro analytické techniky [55].

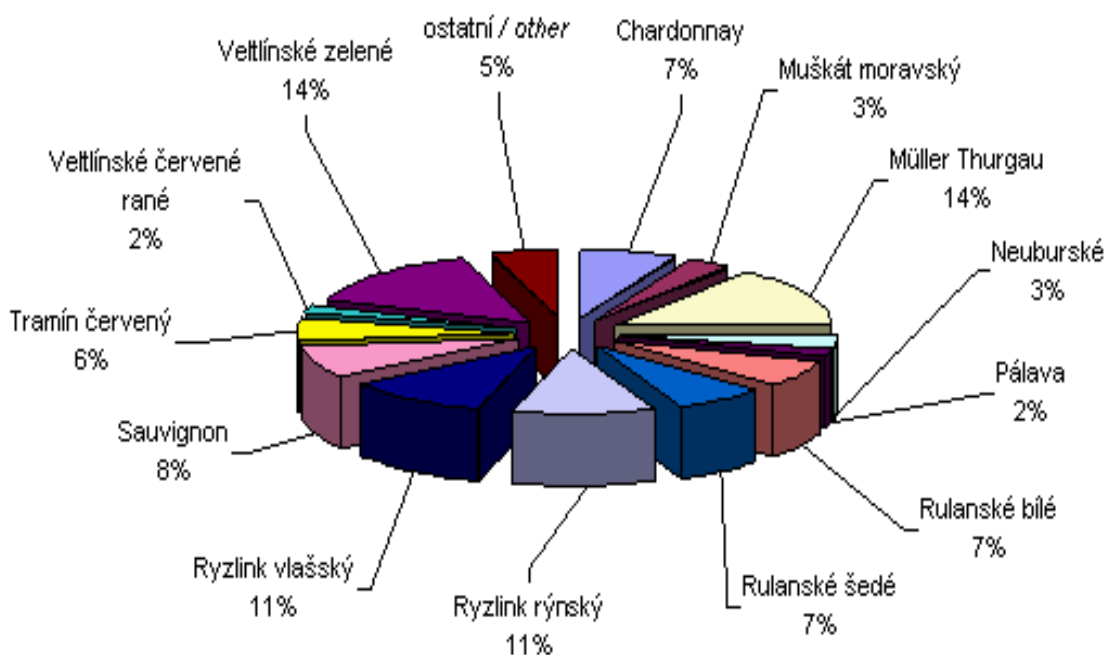
2.7.3 Příprava vzorku naředěním

Při analýze ICP-MS může koncentrace a komplexnost matrice způsobit řadu problémů. Jsou to zejména nespektrální interference způsobené transportem vzorku do zmlžovače, disociace a ionizace v plazmatu, usazování solí na kónusech a také matricí vyvolané potlačení signálu. Nezbytné, k potlačení těchto negativních vlivů, je rozrušení matrice a nebo vhodným způsobem její naředění. Efektivním řešením pro komplexní matrice s vyšším obsahem rozpuštěných látek, jako je například víno, se ukázalo právě naředění vhodným způsobem. Podmínkou je, aby rozpuštěné pevné látky v analyzovaném roztoku nebyly v množstvích vyšších než 0,2 %. Vhodným naředěním lze nejen eliminovat vliv matrice, ale i snížit množství používaných kyselin, oxidačních činidel a také nežádoucí kontaminaci, jež může vzniknout při mineralizaci a manipulováním se vzorkem [62, 63].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

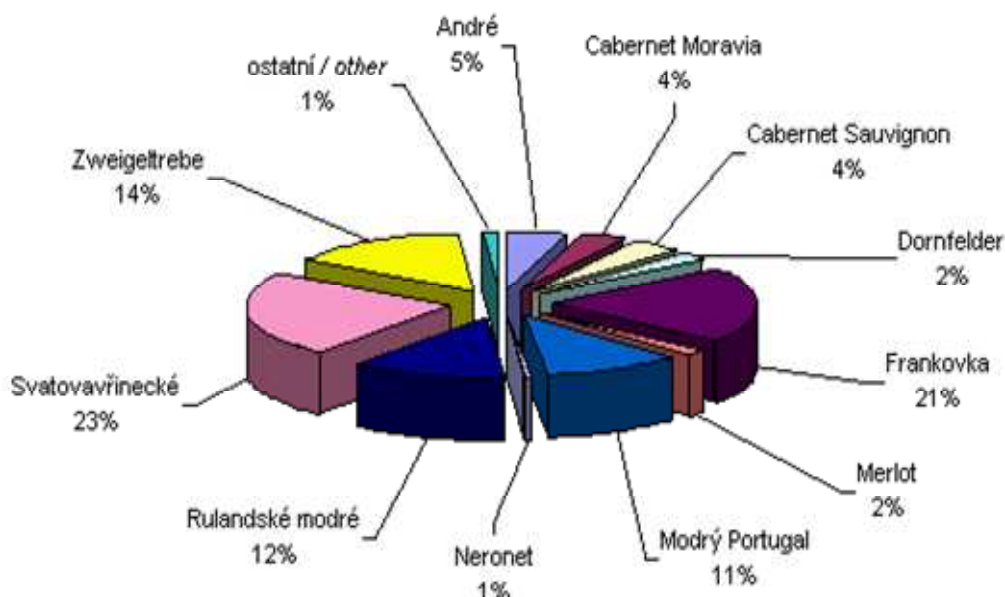
3.1 Vzorky

V této práci byly k měření použity vzorky šesti různých odrůd jakostních červených a bílých vín, vypěstovaných v ČR. Celkem bylo proměřeno 45 vzorků vín, z čehož 39 vzorků reprezentovalo všechny 4 vinařské podoblasti (mikulovskou, znojenskou, velkopavlovickou a slováckou) na Moravě a 6 vzorků pocházelo z Čech, z vinařských podoblastí litoměřické a mělnické. Výběr konkrétních odrůd se odvíjel od množství, které zabírají v celkové ploše vinic v ČR. Z bílých odrůd se jednalo o Müller Thurgau, jenž je nejrozšířenější odrůdou u nás, dále pak Veltlínské zelené a Ryzlink vlašský. Na obrázku 10 je znázorněno procentuální zastoupení nejvýznamnějších bílých moštových odrůd v ČR [5, 57].



Obrázek 10 Procentuální zastoupení nejvýznamnějších bílých moštových odrůd v ČR [57]

Z červených odrůd se jednalo o Svatovavřínecké, Frankovku a Modrého Portugala. Modrý Portugal byl upřednostněn před Rulandským modrým z důvodu lepší dostupnosti na trhu. Na obrázku 11 je znázorněno procentuální zastoupení nejvýznamnějších modrých moštových odrůd v ČR [57].



Obrázek 11 Procentuální zastoupení nejvýznamnějších modrých moštových odrůd v ČR [57]

Převážná část hroznů, z nichž byla vína vyrobena, pocházejí z roku 2010, menší část pak z roku 2009. V tabulkách 2 a 3 je zobrazen přehled všech vzorků vín použitých pro měření. V tabulce 3 je seznam vín z vinařské oblasti Čechy, tyto vzorky jsou jen doplňkové, vzhledem k jejich nedostatku na trhu nebylo možné zajistit větší počet vín stejné odrůdy a ročníku.

Tabulka 2 Přehled vzorků vín použitých pro měření – vinařská obec Morava

Podoblast	Odrůda	Vinařství	Ročník
Slovácká	Modrý Portugal	Víno Blatel	2009
Velkopavlovická	Modrý Portugal	Habánské sklepy	2010
Velkopavlovická	Modrý Portugal	Réva Rakvice	2009
Mikulovská	Modrý Portugal	Vinné sklepy Valtice	2010
Slovácká	Modrý Portugal	Sovín	2009
Znojemská	Modrý Portugal	Znovín Znojmo	2010
Velkopavlovická	Veltlínské zelené	Réva Rakvice	2010
Velkopavlovická	Veltlínské zelené	Vinselekt Michlovský	2010
Slovácká	Veltlínské zelené	Vinselekt Michlovský	2010
Mikulovská	Veltlínské zelené	Vinné sklepy Valtice	2010
Znojemská	Veltlínské zelené	Znovín Znojmo	2010
Velkopavlovická	Veltlínské zelené	Templářské sklepy Čejkovice	2010
Velkopavlovická	Svatovavřínecké	Templářské sklepy Čejkovice	2010
Znojemská	Svatovavřínecké	Adámkovo vinařství	2010
Znojemská	Svatovavřínecké	Znovín Znojmo	2010
Slovácká	Svatovavřínecké	Zámecké vinařství Bzenec	2010
Mikulovská	Svatovavřínecké	Vinařství Černý Valtice	2009
Mikulovská	Svatovavřínecké	Vinné sklepy Valtice	2010
Velkopavlovická	Svatovavřínecké	Habánské sklepy	2010
Velkopavlovická	Svatovavřínecké	Vinařství Zaječí	2009
Mikulovská	Ryzlink vlašský	Holánek	2010
Velkopavlovická	Ryzlink vlašský	Vinium Velké Pavlovice	2010
Slovácká	Ryzlink vlašský	Spilberg CZ	2010
Velkopavlovická	Ryzlink vlašský	Habánské sklepy	2010
Slovácká	Ryzlink vlašský	Vinařství Žarošice	2010
Znojemská	Ryzlink vlašský	Velkomoravské vinařství Mikulčice	2009
Mikulovská	Müller Thurgau	Moravíno Valtice	2010
Znojemská	Müller Thurgau	Vinné sklepy Lechovice	2010
Mikulovská	Müller Thurgau	Víno Mikulov	2010
Slovácká	Müller Thurgau	Vinařství Žarošice	2010
Slovácká	Müller Thurgau	Sovín	2010
Velkopavlovická	Müller Thurgau	Habánské sklepy	2010
Znojemská	Frankovka	Znovín Znojmo	2010
Velkopavlovická	Frankovka	Vinařství Baloun	2010
Slovácká	Frankovka	Vinselekt Michlovský	2010
Mikulovská	Frankovka	Holánek	2010
Slovácká	Frankovka	Zámecké vinařství Bzenec	2010
Slovácká	Frankovka	Sovín	2009
Mikulovská	Frankovka	Vinselekt Michlovský	2009

Tabulka 3 Přehled vzorků vín použitých pro měření – vinařská obec Čechy

Podoblast	Odrůda	Vinařství	Ročník
Litoměřická	Zweigeltrebe	České vinařství Chrámce	2008
Litoměřická	Müller Thurgau	Roudnické vinařství	2009
Litoměřická	Svatovavřínecké	České vinařství Chrámce	2007
Litoměřická	Müller Thurgau	České vinařství Chrámce	2006
Mělnická	Müller Thurgau	Vinařství Kraus	2008
Mělnická	Modrý Portugal	Vinařství Kraus	2007

3.1.1 Příprava vzorku

Do odměrné baňky bylo odpipetováno 20 ml z jednotlivých vzorků vín, k tomu bylo přidáno 100 μ l koncentrované kyseliny dusičné a celý objem byl doplněn ultračistou deionizovanou vodou až po rysku. Tímto postupem byly vzorky pětkrát naředěny. Veškeré použité laboratorní pomůcky byly promyty zředěnou kyselinou dusičnou a deionizovanou vodou (UDI). Před samotným měřením byly vzorky vytemperovány na laboratorní teplotu.

3.1.2 Příprava kalibračních roztoků

K vlastnímu měření byla připravena multielementární kalibrační řada kde analyzovanými prvky byly Cu, Ni, Pb, Cd, Cr a Zn. Kalibrace probíhala v rozsahu 5 až 5000 μ g.l⁻¹. K přípravě kalibračních roztoků byla použita 100 ml odměrná baňka, do které bylo napipetováno příslušné množství standardního roztoku vybraného prvku, 100 μ l koncentrované kyseliny dusičné a po rysku doplněno 10% ethanolovým roztokem, který byl připraven z čistého koncentrovaného ethanolu a ultračisté deionizované vody. Pro samotné měření byly roztoky pětkrát naředěny, čímž se obsah ethanolu dostal na hodnotu 2 %. Okyselením pětkrát naředěného 10% ethanolového roztoku byl připraven blank. Bylo analyzováno 6 prvků s vysokou přesností kdy hodnoty korelačních koeficientů byly převážně v rozmezí 0,9998 – 0,9999.

3.1.3 Příprava obohaceného vzorku

V této práci byl připraven obohacený vzorek z bílého vína odrůdy Veltlínské zelené z Templářských sklepů Čejkovice. Do každé 100 ml odměrné baňky bylo odpipetováno přesné množství vybraných prvků, které byly zvoleny tak aby tvořily spektrum látek obsažených ve vinné matici. V tomto případě to byly prvky: nikl, měď a olovo a přidáné množství každého

z nich činilo $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Poté byla ke každému spiku přidána koncentrovaná kyselina dusičná a vše bylo doplněno po rysku pětkrát naředěným vzorkem vína.

Použití obohaceného vzorku tzv.spiku bylo nezbytné pro ověření správnosti připravených vzorků určených k měření a také ke snížení vlivu složité vinné matrice při analýze pomocí instrumentace ICP-MS. Spike definujeme jako vzorek, ke kterému bylo záměrně přidáno určité množství látky ze standardního roztoku. Naproti tomu blank je stejný vzorek, ale bez přidané látky. V tomto případě blank představoval pětkrát naředěné okyselené víno.

Tabulka 4 Souhrn výsledků obohaceného bílého vína

Prvek	Zvolená koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Naměřená koncentrace [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Rozdíl [%]
Nikl	50	54,4	8,8
Měď	50	52,2	4,4
Olovo	50	50,8	1,6

3.2 Použité laboratorní vybavení

3.2.1 Přístroje

- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem typu: Thermo X Series, Thermo Electron Corporation, Waltham, USA
- automatický dávkovač CETAC ASX 520 (Cetac, Omaha, USA)
- zařízení pro přípravu ultračisté deionizované vody: PureLab Classic UV (Elga, Marlow, Velká Británie)

3.2.2 Pomůcky

- mikropipety (10 – 1000 μl), Thermo scientific, USA
- běžné laboratorní sklo

3.2.3 Chemikálie

- kyselina chlorovodíková (Analytika s.r.o., Praha),
- ultračistá deionizovaná voda,
- kyselina dusičná 67% (Analytika s.r.o., Praha),
- ethylalkohol pro UV spektroskopii (Penta, Praha)
- standardy pro jednotlivé prvky

3.2.4 Standardy

V tabulce 5 je uveden seznam použitých roztoků standardů, které byly dodány firmou Analytika s.r.o.

Tabulka 5 Přehled roztoků standardů pro přípravu kalibračních roztoků

Prvek (značka)	Koncentrace [g.l ⁻¹]	Matrice
Měď (Cu)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃
Nikl (Ni)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃
Olovo (Pb)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃
Kadmium (Cd)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃
Chrom (Cr)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃
Zinek (Zn)	1,000 ± 0,002	2 % HNO ₃

3.2.5 Ladící roztoky

Víceprvkový kalibrační roztok, koncentrace $10 \pm 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ v matrici 5% HNO₃ - Astasol – mix, TUNE 3, Analytika s.r.o., Praha

3.3 Parametry ICP-MS při měření

Prvním krokem před každým měřením bylo provedení performance testu, kterým byla ověřena správná funkčnost přístroje. K vyladění zařízení ICP – MS byl použit ladící roztok TUNE 3, jehož koncentrace činila 10 mg.l^{-1} . Při ověřování správné funkce zařízení byl sledován signál vybraných prvků, a to lithia, india a olova. Sledovanými parametry byly intenzita signálu, šířka píku, poměr dvojité nabitých iontů ($^{137}\text{Ba}^{++}/^{137}\text{Ba}$) a oxidy iontů (CeO^+/Ce^+). Přehled parametrů pro optimalizaci přístroje ICP – MS je uveden v tabulce 6. Bylo naměřeno deset slepých pokusů, z nichž byly vypočítány směrodatné odchylky a následně odvozeny limity detekce (LOD) a limity stanovení (LOQ) pro jednotlivé měřené vzorky. Limit detekce odpovídá trojnásobku směrodatné odchylky a limit stanovení desetinásobku směrodatné odchylky. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce 7.

Tabulka 6 Přehled parametrů zařízení ICP – MS

Parametr	Hodnota
příkon do ICP	1100 W
průtok plazmového plynu	15,76 l/min
průtok pomocného plynu	0,7 l/min
hloubka vzorkování	140 mm
tlak na zmlžovači	1,6 bar
teplota mlžné komory	4 °C
průtok helia kolizní celou	5,02 l/min
průtok vodíku kolizní celou	0,94 l/min
dwel time	600 ms
sweeps	10 ms
skenovací mód	peek jumping

Tabulka 7 Limity detekce a limity stanovení pro měřené vzorky

Prvek	Směrodatná odchylka	Limit detekce [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Limit stanovení [$\mu\text{g.l}^{-1}$]
⁵⁰ Cr	0,044	0,13	0,44
⁶⁰ Ni	0,015	0,045	0,15
⁶⁵ Cu	0,0034	0,01	0,034
⁶⁶ Zn	0,012	0,037	0,13
¹¹¹ Cd	0,0025	0,0072	0,024
²⁰⁸ Pb	0,0036	0,011	0,036

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

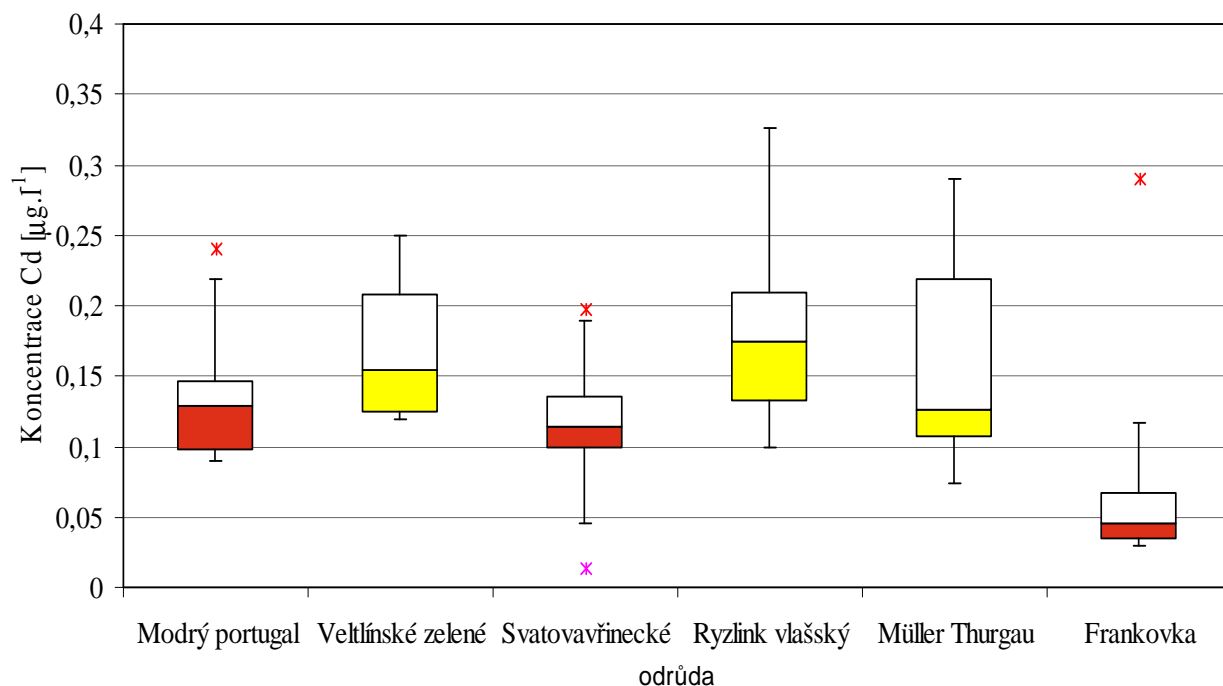
Pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem bylo analyzováno celkem 45 vzorků červených a bílých vín ze 2 vinařských oblastí České republiky. V každém vzorku bylo měření analyzováno 6 prvků. Ze tří měření každého prvku byla vypočtena jeho průměrná hodnota spolu se směrodatnou odchylkou. Výsledky všech těchto 45 vzorků vín jsou uvedeny v tabulkách, které jsou součástí přílohy 1 až 3. Relativní směrodatná odchylka byla v rozmezí 0,01 – 5 %. Výsledná experimentální data byla přehledně zpracována formou tzv. krabicových grafů 1 - 6 v programu Microsoft Office Excel 2003. Tyto grafy ukazují množství analyzovaných kovů ve vínech z vinařské oblasti Morava. Odlehle hodnoty jsou v grafu zaznamenány pomocí červených značek. Výsledky vín z Čech, pro jejich nerovnoměrné zastoupení, byly přehledně zpracovány do tabulky 8. Výsledné naměřené koncentrace ve vzorcích byly porovnány s nejvyššími přípustnými limity, které jsou dány Mezinárodní organizací pro révu a víno (OIV), dále v textu jen OIV.

4.1 Kadmium

Kadmium je vysoce toxický prvek s kumulativním charakterem. V lidském těle se hromadí především v játrech [3].

Evropským úřadem pro bezpečnost potravin (EFSA) byl navržen tolerovatelný týdenní příjem kadmia na 2,5 $\mu\text{g/kg}$ tělesné váhy. Podle průzkumu však bylo zjištěno, že skutečné množství kadmia za týden, které člověk vstřebá potravou se pohybuje v rozmezí od 1,15 $\mu\text{g/kg}$ až po 7,84 $\mu\text{g/kg}$ tělesné hmotnosti. Nejvyšší přípustné množství kadmia ve víně podle OIV je 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [58, 59].

Z grafu 1 je patrné, že největší hodnotu mediánu mělo bílé víno odrůdy Ryzlink vlašský, z čehož vyplývá, že nejvyšší koncentrace kadmia byla naměřena právě v tomto víně. Nejnižší hodnotu mediánu vykazují vzorky červeného vína odrůdy Frankovka, v nichž je zároveň obsažena nejnižší koncentrace kadmia. Rozpětí naměřených koncentrací kadmia ve víně se pohybovalo od 0,029 – 0,325 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Je zřejmé, že žádná z výsledných hodnot, nebyla vyšší než legislativně dané limitní množství.



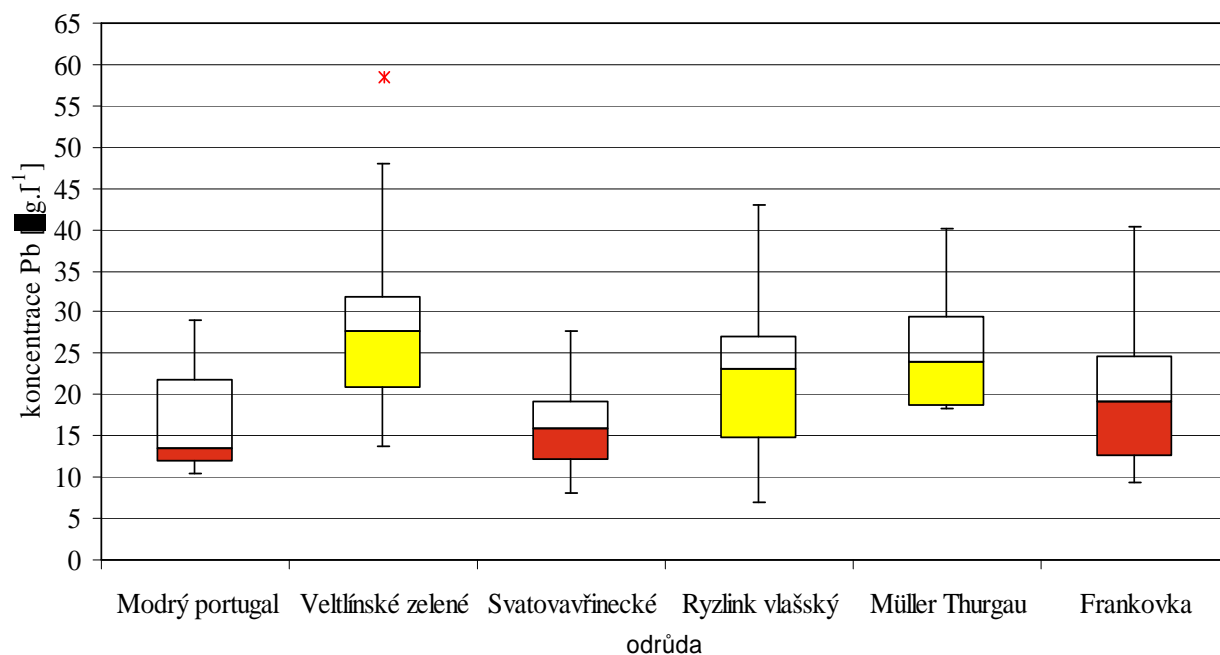
Graf 1 Koncentrace kadmia v bílých a červených vínech

4.2 Olovo

Tolerovaná denní dávka pro dospělého člověka je 250 µg. OIV stanovila limitní množství olova ve víně na 150 µg.l⁻¹ [59].

Nejvyšší hodnotu mediánu a z toho vyplývající nejvyšší naměřenou koncentraci olova měly vzorky bílého vína odrůdy Veltlínské zelené. Nejnižší hodnota mediánu, zaznamenaná v grafu 2, byla zjištěna u červeného vína odrůdy Modrý Portugal. Naměřené koncentrace se pohybovaly v rozmezí jednotek až desítek µg.l⁻¹. Ani v tomto případě zjištěné koncentrace nepřekročily legislativou dané maximální limity.

Podle studie prováděné na univerzitě v Portugalsku nejčastěji dochází ke kontaminaci při samotném vinifikačním procesu, při používání různých nádob, ventilů s obsahem olova apod. Znečištěná půda přispívá ke kontaminaci vína jen přibližně z jedné třetiny [60].



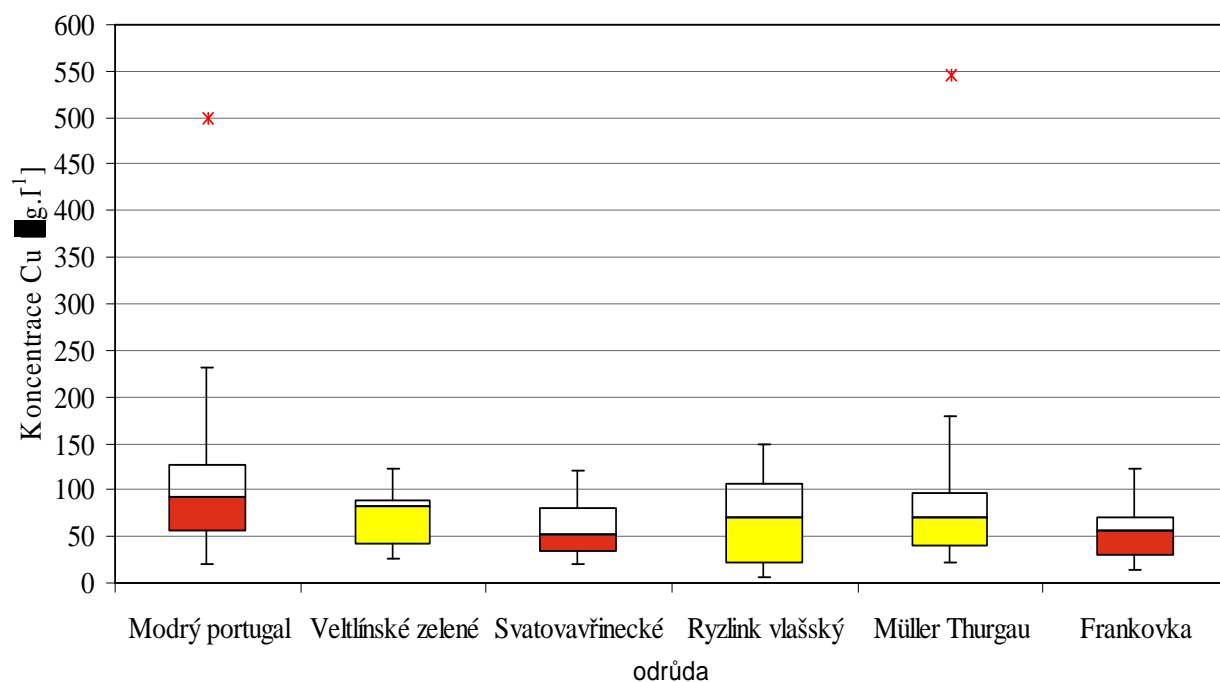
Graf 2 Koncentrace olova v bílých a červených vínech

4.3 Měď

Doporučený denní příjem mědi je pro dospělého člověka 1500 až 3000 μg . Maximální povolený limit ve víně stanovený OIV je 1000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [59].

V grafu 3 je znázorněná nejvyšší hodnota mediánu ve vzorcích červeného vína odrůdy Modrý Portugal. V tomto víně je současně i nejvyšší koncentrace olova. Nejnížší hodnota mediánu byla zjištěna u vzorků červeného vína odrůdy Svatovavřínecké. Naměřené koncentrace mědi ve vínech se pohybovaly řádově v desítkách až stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Kontaminace mědi může být způsobená nedodržováním správných postupů již při sklizni hroznů nebo používáním měděného nářadí ve sklepě. Další příčiny jsou popsány viz kapitola 2.4 Toxické prvky ve víně. Zajímavá studie byla provedena v Itálii kde byl zjištěn značný rozdíl v obsahu mědi mezi bílým a červeným vínem. Koncentrace mědi v bílém víně byla 267 $\mu\text{g.l}^{-1}$, zatímco v červeném víně bylo naměřeno jen 116,7 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Tento rozdíl byl odůvodněn tím, že červené víno v průběhu svého zpracování je více provzdušňováno než bílé víno, čímž nedochází ke zvyšování koncentrace mědi a tak ani k tvorbě zákalů a sraženin jako u vína bílého [34].



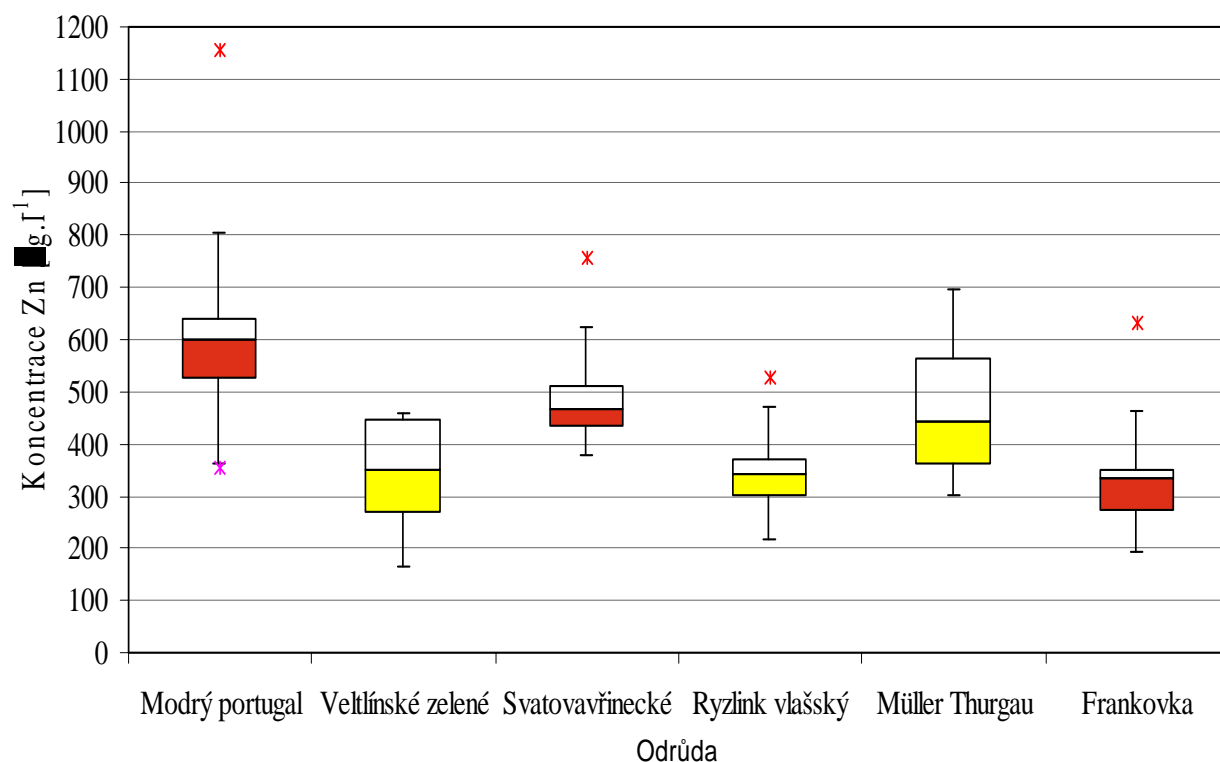
Graf 3 Koncentrace mědi v bílých a červených vínech

4.4 Zinek

Doporučená denní dávka zinku pro dospělého jedince je v rozmezí 12000 až 15000 μg . Nejvyšší přípustné množství stanovené OIV ve víně je 5000 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [59].

V grafu 4 je zaznamenán největší medián, a tudíž i nejvyšší koncentrace zinku, u vzorků červeného vína odrůdy Modrý Portugal. Nejnižší hodnota mediánu byla zjištěná u červeného vína odrůdy Frankovka. Koncentrace zinku ve vínech se pohybovala řádově ve stovkách $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Podle literatury jsou všechny naměřené koncentrace zinku ve všech vzorcích uvedených v grafu 4 v povoleném rozpětí hodnot, protože přirozený obsah zinku ve víně se může pohybovat mezi 500 – 3500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pokud jsou hodnoty zinku zvýšeny, možnými zdroji kontaminace bývá používání pozinkovaných nádob nebo voda kapající ze sloupků opěrné konstrukce a drátů na vinici. Další možnosti viz kapitola 2.4 Toxické kovy ve víně [11, 23, 59, 61].



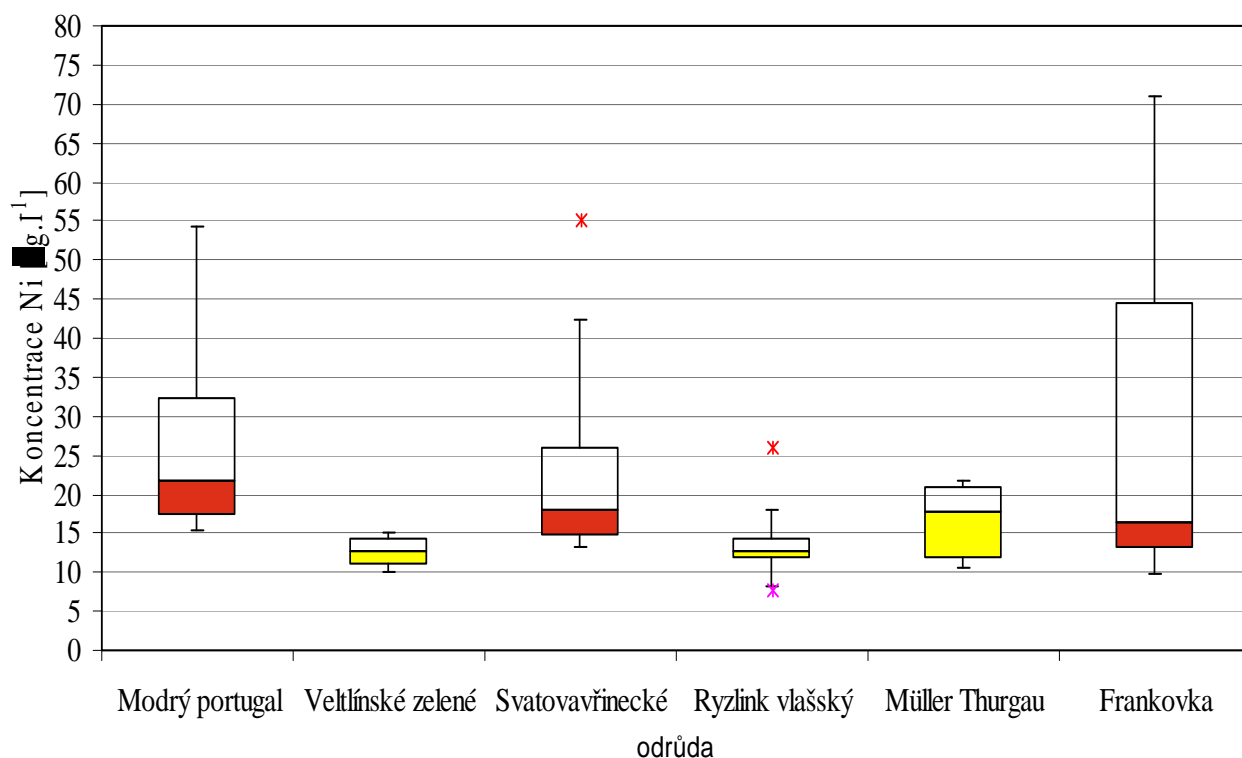
Graf 4 Koncentrace zinku v bílých a červených vínech

4.5 Nikl

Doporučená denní dávka niklu nebyla určena. Nejvyšší přípustné množství ve víně určené OIV je však $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ [59].

Výsledné naměřené hodnoty niklu ve vzorcích vín se pohybovaly v řádech desítek $\mu\text{g.l}^{-1}$ a jsou zachyceny v grafu 5. Nejvyšší hodnota mediánu byla určena v červeném víně odrůdy Modrý Portugal. Nejnižší hodnoty mediánů byly shodně určeny v bílých vínech odrůd Veltlínské zelené a Ryzlink vlašský. V těchto vínech byla koncentrace niklu nejnižší.

V literatuře se uvádí přirozený obsah niklu ve víně $30 - 50 \mu\text{g.l}^{-1}$. V nepatrných množstvích se může nikl do vína uvolňovat z nádob z ušlechtilé oceli již bývá součástí [23, 59].



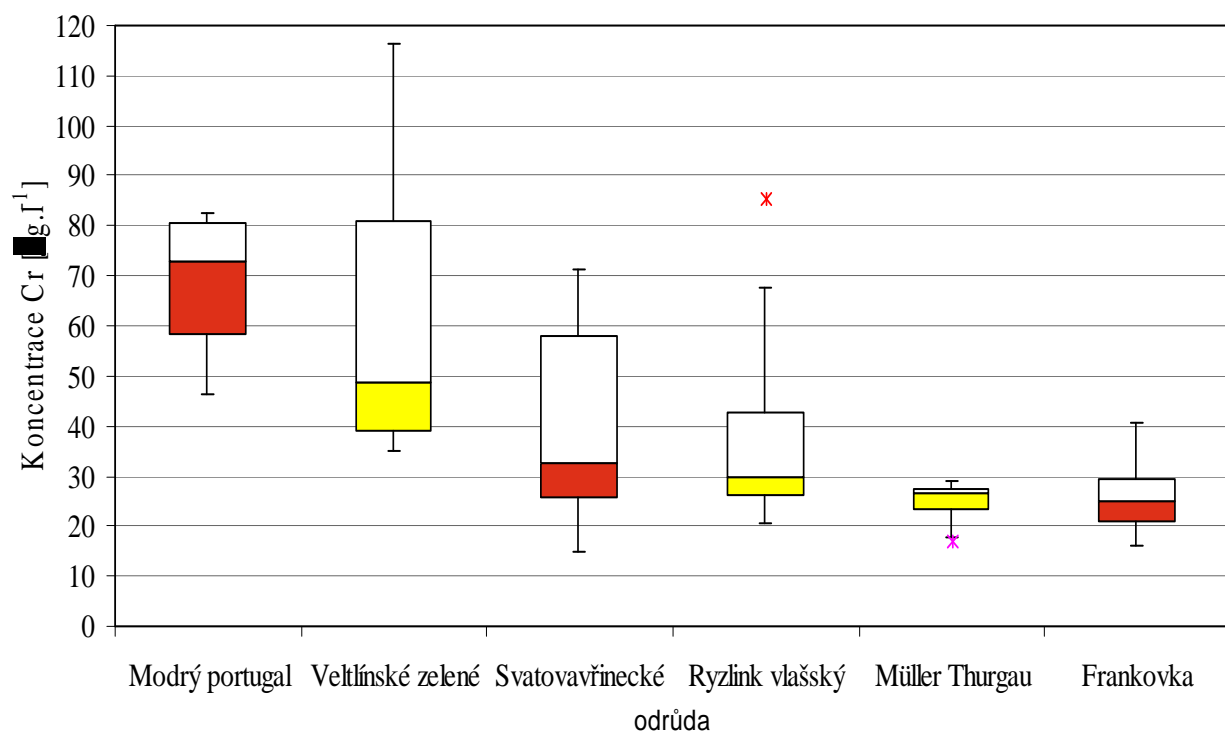
Graf 5 Koncentrace niklu v bílých a červených vínech

4.6 Chrom

Za doporučenou denní dávku chromu se považuje 50 až 200 μg . OIV stanovila nejvyšší přípustné množství chromu ve víně na 200 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [59].

V grafu 6 jsou zaznamenány výsledné naměřené hodnoty a je zřejmé, že všechny koncentrace chromu ve víně se pohybují pod hranicí legislativně přípustného množství. Nejvyšší hodnota mediánu byla určena v červeném víně odrůdy Modrý Portugal. V tomto víně je nejvyšší koncentrace chromu. Nejnižší hodnota mediánu byla zjištěna u červeného vína odrůdy Frankovka. Obsah chromu ve vzorcích se pohyboval v řádu desítek $\mu\text{g.l}^{-1}$.

Zvýšenou přítomnost chromu ve víně může způsobovat migrace tohoto prvku z nádob z nerezové ocele, používaných ve sklepích při jeho zpracování viz kapitola 2.4 Toxické kovy ve víně.



Graf 6 Koncentrace chromu v bílých a červených vínech

4.7 Výsledky z vinařské oblasti Čechy

Naměřená výsledná data pro vína z vinařské oblasti Čechy jsou přehledně zpracována v tabulce 8. Všechny výsledné hodnoty byly porovnány s maximálními přípustnými limity, které udává Mezinárodní organizace pro révu a víno (OIV) [59].

Nejvyšší přípustné množství chromu, podle OIV ve víně je $200 \mu\text{g.l}^{-1}$. Ve sledovaných vzorcích byla nejnižší koncentrace naměřena u červeného vína odrůdy Zweigeltrebe z Českého vinařství Chrámce, a to $9,48 \mu\text{g.l}^{-1}$ a nejvyšší koncentrace byla zjištěna, taktéž u červeného vína, ale odrůdy Modrý Portugal z vinařství Kraus, a to $49,65 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Pro nikl je dána limitní hranice ve víně na $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vzorek s nejnižší naměřenou hodnotou, a to $6,28 \mu\text{g.l}^{-1}$ bylo bílé víno odrůdy Müller Thurgau z Roudnického vinařství a nejvyšší hodnotu vykazoval vzorek bílého vína odrůdy Müller Thurgau z Českého vinařství Chrámce s hodnotou $19 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Měď, podle O.I.V., může být ve víně v maximálním množství do $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejnižší množství bylo změřeno u červeného vína odrůdy Zweigeltrebe z Českého vinařství Chrámce, a to $19,26 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvyšší množství mědi bylo v bílém víně odrůdy Müller Thurgau z Českého vinařství Chrámce, a to $55,04 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Maximální přípustné množství zinku ve víně je $5000 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejnižší množství bylo naměřeno u bílého vína odrůdy Müller Thurgau z vinařství Kraus, a to $162,3 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvyšší množství pak u červeného vína odrůdy Svatovavřínecké z Českého vinařství Chrámce, a to $553 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Podle OIV je nejvyšší přípustné množství kadmia ve víně stanoveno na $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejnižší naměřená hodnota byla u červeného vína odrůdy Zweigeltrebe z Českého vinařství Chrámce, a to $0,058 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvyšší hodnota byla naměřena u červeného vína odrůdy Svatovavřínecké z Českého vinařství Chrámce, a to $0,497 \mu\text{g.l}^{-1}$.

U olova bylo nejvyšší přípustné množství ve víně stanoveno na $150 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vzorek s nejnižší naměřenou hodnotou bylo červené víno odrůdy Zweigeltrebe z Českého vinařství Chrámce, a to $7,39 \mu\text{g.l}^{-1}$. Nejvyšší množství bylo naměřeno u bílého vína odrůdy Müller Thurgau z Roudnického vinařství, a to $24,86 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Tabulka 8 Přehled výsledků pro vinařskou obec Čechy v jednotkách [$\mu\text{g.l}^{-1}$]

Vinařství	Odrůda	^{50}Cr	^{60}Ni	^{65}Cu	^{66}Zn	^{111}Cd	^{208}Pb
České vinařství Chrámcce	Zweigeltrebe	$9,48 \pm 1,21$	$15,27 \pm 0,30$	$19,26 \pm 0,25$	$424,4 \pm 6,7$	$0,058 \pm 0,021$	$7,39 \pm 0,03$
Roudnické vinařství	Müller Thurgau	$19,12 \pm 1,17$	$6,28 \pm 0,25$	$44,88 \pm 1,04$	$259,2 \pm 2,3$	$0,07 \pm 0,02$	$24,86 \pm 0,49$
České vinařství Chrámcce	Svatovavřínecké	$13,97 \pm 0,52$	$12,57 \pm 0,49$	$33,18 \pm 1,05$	553 ± 12	$0,497 \pm 0,028$	$15,93 \pm 0,24$
České vinařství Chrámcce	Müller Thurgau	$17,38 \pm 0,96$	19 ± 1	$55,04 \pm 1,48$	$428,8 \pm 8,8$	$0,29 \pm 0,03$	$10,98 \pm 0,19$
Vinařství Kraus	Müller Thurgau	$22,33 \pm 0,72$	$8,645 \pm 0,27$	$19,66 \pm 0,15$	$162,3 \pm 2,72$	$0,072 \pm 0,003$	$8,72 \pm 0,02$
Vinařství Kraus	Modrý Portugal	$49,65 \pm 0,76$	$14,68 \pm 0,13$	$33,4 \pm 0,4$	$173,9 \pm 1,4$	$0,064 \pm 0,003$	$11,14 \pm 0,13$

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se týkala stanovení vybraných toxických prvků ve vínech. Pro toto stanovení bylo vybráno 45 vzorků červených a bílých vín. Jednalo se o vína z České republiky z vinařských oblastí Morava a Čechy. Byly stanoveny toxické prvky kadmium, olovo, měď, zinek, nikl a chrom.

V teoretické části práce byla na základě prostudované odborné literatury popsána technologie výroby vína, a to jakým způsobem se do vína mohou toxické prvky dostávat a jakým způsobem ovlivňují kvalitu vína. Dále bylo popsáno jak účinkují toxické prvky na lidském organismu. Část práce byla věnovaná popisu přípravy vzorků k analýze. S přihlédnutím k poznatkům z literatury byly vzorky vín připraveny vhodným ředěním vinné matrice spolu s kyselinou dusičnou. Pro stanovení vybraných toxických prvků ve vínech byla zvolena metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, a to na základě mnoha pozitivních vlastností, které tato metoda poskytuje (analýza ultra-stopových množství, nízké detekční limity, vysoká rychlost analýzy aj.). Správnost použité metody byla ověřena analýzou obohacených vzorků vína.

Všechny vědomosti získané studiem literatury byly aplikovány a zúročeny v experimentální části. Byly tak splněny hlavní cíle vytyčené v úvodu práce, tedy stanovení vybraných toxických prvků ve vínech pomocí instrumentální techniky hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Výsledné naměřené koncentrace toxických prvků byly konfrontovány s legislativně danými nejvyššími přípustnými limity. V žádném ze vzorků vín nebylo prokázáno překročení legislativních limitů. Tato skutečnost poukazuje na správné a důsledné dodržování všech procesů spojených s průběhem vinifikace. Přestože koncentrace sledovaných prvků ve vínech nepřekračovaly povolená množství je žádoucí jejich stálé monitorování a laboratorní kontrola, z důvodu možných pochybení v průběhu vinifikačního procesu.

Závěrem lze říct, že výsledky analýzy naznačují vysokou úroveň vinařství v České republice a dobré předpoklady k tvorbě dalších špičkových vín.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FISCHER, Christina. *Lexikon vín*. 2. vyd. Překlad Renata Pešková. Čestlice: Rebo, 2007, 294 s. ISBN 978-80-7234-859-6.
- [2] Výroba vína, jak se vyrábí víno [online]. [cit.27. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.global-wines.cz/vyroba-vina>>
- [3] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin* 2. 3.vyd. Tábor: OSSIS. 2009. 644 s. ISBN 978-80-86659-16-9.
- [4] KRAUS Vilém, et al. *Encyklopedie českého a moravského vína*, 2. díl. Praha: Praga Mystica, 2005, 311 s. ISBN 80-86767-00-0.
- [5] KRAUS Vilém, et al. *Encyklopedie českého a moravského vína*, 1. díl. Praha: Praga Mystica, 2005, 306 s. ISBN 80-86767-00-0.
- [6] JACKSON, Ronald S. *Wine science: principles and applications*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2008. 751 s. ISBN 0123736463.
- [7] STEIDL, Robert. *Sklepní hospodářství*. V českém jazyce vyd. 1. Valtice: Národní salon vín, 2005, 306 s. ISBN 80-903201-0-4.
- [8] JACKISCH, Philip. *Modern winemaking*. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1985, 289 s. ISBN 0801414555.
- [9] Drdák, Milan a kol. *Základy potravinářských technologií*. Bratislava: Malé centrum, 1996, 511 s. ISBN 80-967064-1-1.
- [10] KRAUS Vilém, Zdeněk KUTTELVAŠER a VURM Bohumil. *Encyklopedie českého a Moravského vína*. 1. vyd. Praha: Melantrich, 1997, 224 s. ISBN 80-902363-3-2.
- [11] *Minerals and trace elements in food and diet* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha [cit. 9. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://web.vscht.cz/koplikr/mineral%20elements.pdf>>
- [12] Minerální látky ve výživě. *Fórum zdravé výživy* [online]. [cit. 9. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://www.fzv.cz/pro-media/slovník/?s=65>>
- [13] HOLOUBEK, Ivan. *Vybrané typy environmentálních polutantů: Těžké kovy (HMs) – účinky, toxicita* [online]. Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí [cit. 9. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CHZP_III_01_Toxicke%20kovy_02_ucinky,%20toxicita.pdf>

- [14] DIVIŠ, Pavel. Co nám mohou kovy říci o víně. In: *ChemPoint* [online]. 2011 [cit. 27. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/co-nam-mohou-kovy-rici-o-vine>>
- [15] RIBÉREAU-GAYON, Pascal, Denis DUBOURDIEU a Bernard DONÈCHE. *The Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments*. Second edition. England: John Wiley & Sons Ltd., The Atrium, 2006. ISBN 978-0-470-01037-2.
- [16] *Toxické prvky v životním prostředí a v potravinách*. Vysoká škola chemicko–technologická v Praze. [online]. [cit. 27. 3. 2012]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/koplikr/Toxick%C3%A9%20prvky_4r.pdf>
- [17] *TĚŽKÉ KOVY V EVROPSKÝCH VÍNECH*. [online]. 2011 [cit. 20. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.asklepion.cz/anews/2011-12-06-631-1/tezke-kovy-v-evropskych-vinech>>
- [18] NAUGHTON, Declan P a Andrea PETRÓCZI. Heavy metal ions in wines: meta-analysis of target hazard quotients reveal health risks. *Chemistry Central Journal*. 2008, s. 1-7. DOI: 10.1186/1752-153X-2-22. Dostupné z: <<http://journal.chemistrycentral.com/content/2/1/22>>
- [19] STEIDL, Robert a Wolfgang RENNER. *Problémy kvašení vín*. Vyd. 1. Překlad Josef Balík. Valtice: Národní salon vín, 2004, 74 s. ISBN 80-903-2013-9.
- [20] KRŠKA, Pavel. Schématický postup výroby vína. *Vína z Moravy vína z Čech* [online]. [cit. 20. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.wineofczechrepublic.cz/4-2-vyroba-vinacz.html>>
- [21] POHL, Pawel. What do metals tell us about wine?. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2007, roč. 26, č. 9, s. 941-949 [cit. 20.3.2012]. ISSN 01659936. DOI: 10.1016/j.trac.2007.07.005. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993607001513>>
- [22] PYRZYNSKA, Krystyna. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2004, roč. 34, č. 2, s. 69-83. ISSN 1040-8347. DOI: 10.1080/10408340490475858. Dostupné z: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408340490475858>>
- [23] EDER, Reinhard. *Vady vína*. Vyd. 1. Valtice: Národní vinařské centrum, 2006, 263 s. ISBN 80-903-2016-3.
- [24] *Obrázek Sudy barrique* [online]. [cit. 20.3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.dotekvina.cz/technologie-vyroby-vina-ni104/>>

- [25] *Obrázek Hrozny odrůdy Rulandské modré* [online]. [cit. 20. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://vinplanet.cz/blog/odrudy-cervenych-vin/>>
- [26] *Obrázek Nerezové tanky ve vinném sklepě* [online]. [cit. 20. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.zameckevinarstvi.cz/o-nas/fotogalerie/sklepy/>>
- [27] JÄRUP, L, M BERGLUND, CG ELINDER, G NORDBERG a M VAHTER. *Health effects of cadmium exposure--a review of the literature and a risk estimate*. [online]. 1998[cit. 20. 3. 2012]. Švédsko. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9569444>>
- [28] HALUZÍK, Michal. *Toxikologie: Učební text pro posluchače PřF OSU*. Ostrava, 2007.
- [29] PREVENTING LEAD POISONING IN YOUNG CHILDREN: *Centers for Disease Control and Prevention*. [online]. 2005 [cit. 20. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.cdc.gov/nceh/lead/Publications/PrevLeadPoisoning.pdf>>
- [30] KRŠKOVÁ - BATÁRIOVÁ, Andrea, Milena ČERNÁ a Vladimíra PUKLOVÁ. Obsah olova v krvi dětí a dospělých. In: *Státní zdravotní ústav Praha, Centrum odborných činností* [online]. 2009 [cit. 1. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/obsah-olova-v-krvi-deti-a-dospelych?highlightWords=kadmium>>
- [31] KYSLÍK A VÍNO: *Ekovín. Svaz integrované a ekologické produkce hroznů a vína* [online]. [cit. 28. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.ekovin.cz/sekce-ekologicke-produkce/kyslik-a-vino>>
- [32] Měď: *Nexars* [online]. 2009 [cit. 28. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.nexars.com/cs/med.php>>
- [33] *Měď kolem nás* [online]. 2007 [cit. 1.4.2012]. Dostupné z: <<http://www.medportal.cz/zivotni-prostredi/med-okolo-nas>>
- [34] PROVENZANO, Maria Rosaria, Hamid EL BILALI, Vito SIMEONE, Nuray BASER, Donato MONDELLI a Gianluigi CESARI. *Copper contents in grapes and wines from a Mediterranean organic vineyard* [online]. Italy, 2010 [cit. 2. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://hydh.hbstl.org.cn/uploadfiles/2DUQX9CA1304478792186.pdf>>
- [35] Biologický význam mědi. [online]. 2012 [cit. 28. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://www.maxi-lekarna.cz/biologicky-vyznam-medi.html>>
- [36] In vino veritas. In: [online]. [cit. 28. 3. 2012]. Dostupné z: <<http://fitnett.cz/Scripta%20v%C3%ADno.pdf>>

- [37] MATULOVÁ, Monika. *Výskyt kadmia a mědi v potravinovém řetězci* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2. 4. 2012]. Dostupné z: <http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/16821/matulov%C3%A1_2011_bp.pdf?sequence=1>. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [38] SCHMIDOVÁ, Sandra. *Zinek ve výživě člověka - biochemie, fyziologie, deficiencie* [online]. Brno, 2008 [cit. 2. 4. 2012]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/176874/lf_b/>. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně. >
- [39] MIHALJEVIČ, Martin, Ladislav STRNAD a Ondřej ŠEBEK. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, roč. 98, č.3, s.123–130. ISSN 0009-2770. Dostupné z: <http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2004_03_02.pdf>
- [40] THOMAS, Robert. *A Beginner's Guide to ICP-MS* [online]. 2001 [cit. 5. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://www.spectroscopyonline.com/spectroscopy/data/articlestandard/spectroscopy/452001/1096/article.pdf>>
- [41] WOLF, Ruth E. *What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do?* [online]. 2012, 13. 12. 2012 [cit. 5. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/intro.html>>
- [42] BOHDÁLKOVÁ, Veronika. *Využití techniky ICP-MS v analytice životního prostředí a její možnosti při stanovení křemíku ve vodách* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011 [cit. 1. 4. 2012]. 35 s. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=36646>. Bakalářská práce.
- [43] *Metals analysis by ICPMS* [online]. [cit. 7. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://www.wcaslab.com/tech/tbicpms.htm>>
- [44] KUBICOVÁ, Lenka. *Stanovení kovů ve vinné révě pěstované různými způsoby* [online]. Brno, 2011 [cit. 6. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37190> Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [45] BROWN, Kenneth H., Sara E. WUEHLER a Jan M. PEERSON. *Food and nutrition bulletin: The importance of zinc in human nutrition and estimation of the global prevalence of zinc deficiency* [online]. 2001 [cit. 7. 4. 2012]. ISBN 0379-5721. Dostupné z: <<http://archive.unu.edu/unupress/food/fnb22-2.pdf>>

- [46] SAMMAN, Samir. Zinc. *Nutrition* [online]. 2007, roč. 64, s4 The Role of, S131-S134 [cit. 7.4.2012]. ISSN 1446-6368. DOI: 10.1111/j.1747-0080.2007.00200.x. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1747-0080.2007.00200.x>>
- [47] KAŠPAROVÁ, Lucie a Kateřina WRANOVÁ. ICP-MS - perspektivní technika pro stanovení kovů v biologickém materiálu? Stanovení olova, kadmia a platinových kovů (Pt, Pd, Rh) v krvi a moči. *České pracovní lékařství* [online]. 2008, 2-3, 103 - 106 [cit. 9. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.tigis.cz/images/stories/CESKE_PRACOVNI_LEKARSTVI/2008/02-03/13_Kasparova_CPL_2-3_2008.pdf>
- [48] AGILENT TECHNOLOGIES. *Food Safety Primer: Applications in Mass Spectrometry*. 22. 10. 2004, 82 s. Dostupné z: <http://www.chem.agilent.com/Library/primers/-Public/5989-1270EN-AGI_74_combined.pdf>
- [49] VITOULOVÁ, Eva. *Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy – ICP MS: Učební text pro posluchače VUT v Brně*. Brno, 2008.
- [50] ARNDT. Nikl. *Celostní medicína* [online]. 2010 [cit. 3. 4. 2012]. Dostupné z: <<http://www.celostnimedicina.cz/nikl.htm>>
- [51] STAFILOV, T., et al. *Fen Bilimleri Enstitüsüne* [online]. 2002 [cit. 15. 4. 2012]. ETAAS determination of some trace element in wine. Dostupné z: <<http://fbbalikesir.edu.tr/dergi/20022/BAUFBE2002-2-20.pdf>>.
- [52] ACETO, M. et al. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 19, No. 2, 2002. 126 – 133.
- [53] MORENO, Isabel M., et al. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments. *Microchemical Journal*. 2008, 88, s. 56–61. ISSN 0026265X.
- [54] THIEL, Gabriela, Georg GEISLER, Ines BLECHSCHMIDT a Klaus DANZER. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2004-3-1, roč. 378, č. 6, s. 1630-1636 [cit. 15. 4. 2012]. ISSN 1618-2642. DOI: 10.1007/s00216-003-2444-6. Dostupné z: <<http://www.springerlink.com/openurl.asp?genre=article>>
- [55] MADER, Pavel a Eva ČURDOVÁ: Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků, *Chemické listy*. 1997, č. 91, s. 227-236. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_04_227-236.pdf>

- [56] KRAKOVSKÁ, Erika. *Rozklady v analytickej chémii: súčasný stav a trendy*. 1. vyd. Košice: Viena, 2001, 226 s. ISBN 80-889-2248-8.
- [57] ČESKÝ STATISTICKÝ ÚŘAD. *Šetření o vinicích* [online]. 2009. [1. 12. 2012]. Dostupné z: <<http://csugeo.i-server.cz/csu/2011edicniplan.nsf/p/2135-11>>
- [58] European Food Safety Authority; Cadmium dietary exposure in the European population. *EFSA Journal* 2012;10(1):2551. [37 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2012.2551. Dostupné z: <<http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2551.pdf>>
- [59] INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE. *Maximum acceptable limits of various substances contained in wine* [online]. 2011, 8.10.2012 [cit. 2012-12-31]. Dostupné z: <http://www.oiv.int/oiv/files/OIV-MA-C1-01_EN.pdf>
- [60] ALMEIDA, C. Marisa R. a M. Teresa S. D. VASCONCELOS. Lead Contamination in Portuguese Red Wines from the Douro Region: Â from the Vineyard to the Final Product. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2003, roč. 51, č. 10, s. 3012-3023 [cit. 10. 12. 2012]. ISSN 0021-8561. DOI: 10.1021/jf0259664. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0259664>>
- [61] GALANI-NIKOLAKAKI, S, N KALLITHRAKAS-KONTOS a A.A KATSANOS. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of The Total Environment* [online]. 2002, roč. 285, 1-3, s. 155-163 [cit. 17. 12. 2012]. ISSN 00489697. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)00912-3. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969701009123>>
- [62] SALOMON, Stephanie, Valerie JENNE a Michel HOENIG. Practical aspects of routine trace element environmental analysis by inductively coupled plasma – mass *Talanta*. 2002, roč. 57, č. 1, s. 157-168 [cit. 14. 12. 2012]. ISSN 00399140. DOI:10.1016/S0039-9140(01)00678-6. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914001006786>>
- [63] GALGANO, Fernanda, Fabio FAVATI, Marisa CARUSO, Teresa SCARPA a Achille PALMA. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT - Food Science and Technology* [online]. 2008, roč. 41, č. 10, s. 1808-1815 [cit. 14. 12. 2012]. ISSN 00236438. DOI: 10.1016/j.lwt.2008.01.015. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643808000455>>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Hrozny odrůdy Rulandské modré	9
Obrázek 2 Schéma technologického postup vzniku bílého vína	11
Obrázek 3 Sudy barrique	13
Obrázek 4 Schéma technologického procesu výroby červeného vína	14
Obrázek 5 Pneumatický lis	16
Obrázek 6 Nerezové tanky ve vinném sklepě	20
Obrázek 7 Schématicky znázorněné procesy v ICP-MS	27
Obrázek 8 Instrumentace ICP-MS	28
Obrázek 9 Kvadrupólový separátor	30
Obrázek 10 Procentuální zastoupení nejvýznamnějších bílých moštových odrůd v ČR	35
Obrázek 11 Procentuální zastoupení nejvýznamnějších modrých moštových odrůd v ČR.....	36

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Přehled metod používaných ke stanovení toxických prvků ve víně.	25
Tabulka 2 Přehled vzorků vín použitých pro měření – vinařská obec Morava.....	37
Tabulka 3 Přehled vzorků vín použitých pro měření – vinařská obec Čechy.....	38
Tabulka 4 Souhrn výsledků obohaceného bílého vína.....	39
Tabulka 5 Přehled roztoků standardů pro přípravu kalibračních roztoků.....	40
Tabulka 6 Přehled parametrů zařízení ICP – MS.....	41
Tabulka 7 Limity detekce a limity stanovení pro měřené vzorky.....	41
Tabulka 8 Přehled výsledků pro vinařskou obec Čechy v jednotkách [$\mu\text{g.l}^{-1}$].....	50

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Koncentrace kadmia v bílých a červených vínech.....	43
Graf 2 Koncentrace olova v bílých a červených vínech.....	44
Graf 3 Koncentrace mědi v bílých a červených vínech	45
Graf 4 Koncentrace zinku v bílých a červených vínech.....	46
Graf 5 Koncentrace niklu v bílých a červených vínech	47
Graf 6 Koncentrace chromu v bílých a červených vínech	48

SEZNAM ZKRATEK

AAS – atomová absorpční spektrometrie

ATP - adenosintrifosfát

BOK – biologické odbourávání kyselin

CNS – centrální nervový systém

EFSA - Evropský úřad pro bezpečnost potravin

ETAAS – elektrotermická atomová absorpční spektrometrie

F AAS - plamenová atomová absorpční spektrometrie

ICP – indukčně vázaná plazma

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD – limit detekce

LOQ – limit stanovení

OIV – Mezinárodní organizace pro révu a víno

RNA – ribonukleová kyselina

TDD – tolerovaná denní dávka

UDI – ultračistá deionizovaná voda

UV – ultrafialové záření

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Přehled všech výsledků vín v $[\mu\text{g.l}^{-1}]$ dle jejich pořadí při měření – oblast Morava 63

Příloha 2 Přehled všech výsledků vín v $[\mu\text{g.l}^{-1}]$ dle jejich pořadí při měření – oblast Morava 64

Příloha 3 Přehled všech výsledků vín v $[\mu\text{g.l}^{-1}]$ dle jejich pořadí při měření – oblast Čechy .. 65

Příloha 1 Přehled všech výsledků vín v [$\mu\text{g.l}^{-1}$] dle jejich pořadí při měření – oblast Morava

Pořadí	Odrůda	^{50}Cr	^{60}Ni	^{65}Cu	^{66}Zn	^{111}Cd	^{208}Pb
1	Modrý Portugal	$71,5 \pm 3,3$	35 ± 1	$499,2 \pm 9,5$	1157 ± 11	$0,149 \pm 0,022$	$29,02 \pm 0,18$
2	Modrý Portugal	$73,9 \pm 2,2$	$15,48 \pm 0,28$	$20,74 \pm 0,33$	614 ± 5	$0,137 \pm 0,015$	$10,39 \pm 0,03$
3	Modrý Portugal	$82,73 \pm 1,13$	$19,77 \pm 0,34$	$96,3 \pm 1,6$	510 ± 1	$0,12 \pm 0,04$	$14,84 \pm 0,12$
4	Modrý Portugal	$82,73 \pm 1,25$	$16,6 \pm 0,4$	$89,77 \pm 1,17$	$584,3 \pm 1,3$	$0,09 \pm 0,02$	$11,83 \pm 0,27$
5	Modrý Portugal	$54,1 \pm 0,9$	$197,6 \pm 0,6$	$137 \pm 0,2$	$353,5 \pm 3,3$	$0,24 \pm 0,01$	$24,13 \pm 0,42$
6	Modrý Portugal	$46,4 \pm 0,7$	$23,75 \pm 0,26$	$45,69 \pm 0,53$	$648,6 \pm 2,9$	$0,09 \pm 0,02$	$12,34 \pm 0,11$
7	Veltlínské zelené	$116,3 \pm 2,3$	$10,67 \pm 0,32$	$84,57 \pm 1,29$	$163,8 \pm 2,2$	$0,17 \pm 0,02$	$19,8 \pm 0,8$
8	Veltlínské zelené	$38,58 \pm 2,55$	$14,68 \pm 0,62$	$122,4 \pm 2,9$	461 ± 5	$0,14 \pm 0,03$	$58,39 \pm 0,66$
9	Veltlínské zelené	$34,89 \pm 1,03$	$10,02 \pm 0,41$	91 ± 2	$454,9 \pm 5,8$	$0,12 \pm 0,03$	$30,99 \pm 0,35$
10	Veltlínské zelené	$88,58 \pm 1,13$	$15 \pm 0,46$	$79,63 \pm 1,71$	$426,3 \pm 4,1$	$0,22 \pm 0,04$	$13,85 \pm 0,30$
11	Veltlínské zelené	$40,04 \pm 0,73$	$12,7 \pm 0,3$	$29,6 \pm 0,3$	$271,4 \pm 1,8$	$0,12 \pm 0,01$	$32,06 \pm 0,47$
12	Veltlínské zelené	$57,41 \pm 2,93$	$12,9 \pm 0,1$	$26,32 \pm 0,28$	$269,7 \pm 2,8$	$0,25 \pm 0,2$	$24,46 \pm 0,18$
13	Svatovavřínecké	$71,26 \pm 1,31$	$32,81 \pm 0,66$	$29,43 \pm 0,58$	$542,4 \pm 11,8$	$0,13 \pm 0,02$	$23,72 \pm 0,19$
14	Svatovavřínecké	$14,77 \pm 0,79$	$13,25 \pm 0,24$	$105,4 \pm 0,7$	$450,9 \pm 2,3$	$0,15 \pm 0,03$	$16,55 \pm 0,17$
15	Svatovavřínecké	$21,86 \pm 1,35$	$23,52 \pm 0,71$	$73,16 \pm 1,69$	$756,3 \pm 10,2$	$0,11 \pm 0,01$	$17,61 \pm 0,21$
16	Svatovavřínecké	$27,8 \pm 1,4$	$15,17 \pm 0,34$	$34,57 \pm 0,73$	380 ± 12	$0,014 \pm 0,005$	$8,1 \pm 0,2$
17	Svatovavřínecké	$26,93 \pm 1,39$	55 ± 1	$120,4 \pm 1,6$	$451,7 \pm 3,8$	$0,197 \pm 0,041$	$15,31 \pm 0,14$
18	Svatovavřínecké	$63,52 \pm 2,75$	$16,39 \pm 0,09$	$38,95 \pm 0,05$	500 ± 4	$0,10 \pm 0,01$	$12,45 \pm 0,26$
19	Svatovavřínecké	56 ± 2	$13,7 \pm 0,4$	$20,98 \pm 0,34$	$481,7 \pm 1,7$	$0,096 \pm 0,01$	$11,6 \pm 0,2$
20	Svatovavřínecké	$37,4 \pm 2,2$	$19,42 \pm 0,87$	$65,4 \pm 2,5$	388 ± 10	$0,118 \pm 0,007$	$27,7 \pm 0,4$

Příloha 2 Přehled všech výsledků vín v [$\mu\text{g.l}^{-1}$] dle jejich pořadí při měření – oblast Morava

Pořadí	Odrůda	^{50}Cr	^{60}Ni	^{65}Cu	^{66}Zn	^{111}Cd	^{208}Pb
21	Ryzlink vlašský	$85,29 \pm 6,17$	$11,75 \pm 0,66$	$148,4 \pm 5,3$	$363,2 \pm 9,2$	$0,18 \pm 0,01$	$27,75 \pm 0,22$
22	Ryzlink vlašský	$30,78 \pm 0,59$	$26,09 \pm 0,24$	$98,4 \pm 1,1$	$325,2 \pm 1,1$	$0,22 \pm 0,04$	$43,03 \pm 0,53$
23	Ryzlink vlašský	$20,36 \pm 2,38$	$13,05 \pm 0,58$	$14,8 \pm 0,3$	294 ± 6	$0,12 \pm 0,01$	$7,07 \pm 0,08$
24	Ryzlink vlašský	$28,94 \pm 1,05$	$12,57 \pm 0,27$	$43,35 \pm 0,47$	528 ± 4	$0,17 \pm 0,02$	$21,23 \pm 0,26$
25	Ryzlink vlašský	$46,53 \pm 2,14$	$14,8 \pm 0,9$	$110,5 \pm 3,5$	$370,7 \pm 4,1$	$0,60 \pm 0,04$	$24,91 \pm 0,42$
26	Ryzlink vlašský	$25,04 \pm 0,80$	$7,68 \pm 0,19$	$6,28 \pm 0,14$	$218,2 \pm 2,8$	$0,1 \pm 0,1$	$12,63 \pm 0,19$
27	Müller Thurgau	$26,68 \pm 2,58$	$14,5 \pm 0,4$	$37,19 \pm 0,33$	$591,7 \pm 5,3$	$0,074 \pm 0,019$	$18,3 \pm 0,1$
28	Müller Thurgau	$26,5 \pm 2,2$	$21,8 \pm 0,6$	$546,5 \pm 15,1$	$698,1 \pm 12,9$	$0,141 \pm 0,035$	$40,15 \pm 0,03$
29	Müller Thurgau	$16,82 \pm 1,43$	$11,13 \pm 0,35$	$88,38 \pm 2,51$	$301,9 \pm 5,6$	$0,105 \pm 0,008$	$18,47 \pm 0,25$
30	Müller Thurgau	$27,57 \pm 1,46$	$20,82 \pm 0,36$	$99,2 \pm 1,8$	$398,4 \pm 3,1$	$0,29 \pm 0,01$	$30,04 \pm 0,38$
31	Müller Thurgau	$28,9 \pm 1,8$	$20,74 \pm 0,79$	$52,9 \pm 1,7$	$487,1 \pm 8,7$	$0,245 \pm 0,009$	$19,93 \pm 0,05$
32	Müller Thurgau	$22,5 \pm 1,4$	$10,54 \pm 0,39$	$21,75 \pm 0,68$	$348,4 \pm 5,9$	$0,112 \pm 0,017$	$28,1 \pm 0,1$
33	Frankovka	$40,84 \pm 0,72$	$64,1 \pm 1,2$	$16,49 \pm 0,24$	632 ± 10	$0,061 \pm 0,021$	$40,31 \pm 0,34$
34	Frankovka	$25,79 \pm 1,94$	$12,77 \pm 0,52$	$73,19 \pm 1,96$	$301,6 \pm 5,6$	$0,034 \pm 0,009$	$12,04 \pm 0,28$
35	Frankovka	$17,96 \pm 1,64$	$13,47 \pm 0,62$	$55,77 \pm 1,91$	$332,6 \pm 6,1$	$0,029 \pm 0,002$	$21,66 \pm 0,38$
36	Frankovka	33 ± 3	$24,77 \pm 1,47$	$45,63 \pm 2,12$	194 ± 6	$0,074 \pm 0,028$	$13,28 \pm 0,22$
37	Frankovka	$24,2 \pm 1,8$	$9,857 \pm 0,337$	$13,73 \pm 0,35$	$358,3 \pm 5,5$	$0,036 \pm 0,022$	$9,402 \pm 0,113$
38	Frankovka	$24,8 \pm 1,3$	$70,88 \pm 1,44$	123 ± 3	$244,3 \pm 3,6$	$0,29 \pm 0,01$	$27,63 \pm 0,26$
39	Frankovka	16 ± 1	$16,49 \pm 0,48$	$67,2 \pm 1,9$	$339,8 \pm 3,3$	$0,045 \pm 0,017$	$19,11 \pm 0,23$

Příloha 3 Přehled všech výsledků vín v [$\mu\text{g.l}^{-1}$] dle jejich pořadí při měření – oblast Čechy

Pořadí	Odrůda	^{50}Cr	^{60}Ni	^{65}Cu	^{66}Zn	^{111}Cd	^{208}Pb
40	Zweigeltrebe	$9,48 \pm 1,21$	$15,27 \pm 0,30$	$19,26 \pm 0,25$	$424,4 \pm 6,7$	$0,058 \pm 0,021$	$7,39 \pm 0,03$
41	Müller Thurgau	$19,12 \pm 1,17$	$6,28 \pm 0,25$	$44,88 \pm 1,04$	$259,2 \pm 2,3$	$0,07 \pm 0,02$	$24,86 \pm 0,49$
42	Svatovavřínecké	$13,97 \pm 0,52$	$12,57 \pm 0,49$	$33,18 \pm 1,05$	553 ± 12	$0,497 \pm 0,028$	$15,93 \pm 0,24$
43	Müller Thurgau	$17,38 \pm 0,96$	19 ± 1	$55,04 \pm 1,48$	$428,8 \pm 8,8$	$0,29 \pm 0,03$	$10,98 \pm 0,19$
44	Müller Thurgau	$22,33 \pm 0,72$	$8,645 \pm 0,27$	$19,66 \pm 0,15$	$162,3 \pm 2,72$	$0,072 \pm 0,003$	$8,72 \pm 0,02$
45	Modrý Portugal	$49,65 \pm 0,76$	$14,68 \pm 0,13$	$33,4 \pm 0,4$	$173,9 \pm 1,4$	$0,064 \pm 0,003$	$11,14 \pm 0,13$